



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM VLASTNOSTÍ THAUMASITU
V DLOUHODOBÉM HORIZONTU**

STUDY OF PROPERTIES OF THAUMASITE IN LONG TERM HORIZON

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Klára Pospíšilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MARCELA FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Klára Pospíšilová
Název	Studium vlastností thaumasitu v dlouhodobém horizontu
Vedoucí práce	prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

HEWLETT, P., C., Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, ISBN-13 978-0-7506-6256-7.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

BARNETT, S. J., MACPHEEA, D. E., CRAMMONDB, N. J. Extent of immiscibility in the ettringite–thaumasite system. Cement and Concrete Composites, Kidlington: Elsevier, 2003, 25 (8).

PURNELL, P, FRANCIS, O. J., PAGE, C. L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. Cement and Concrete Composites, 2003.

FREYBURG, E., BERNINGER, A.M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis, Cement and Concrete Composites, 2003.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Thaumasit představuje jeden z poměrně nově objevených minerálů skupiny AFt fází. Z tohoto důvodu bude práce zaměřena na dlouhodobé sledování vlastností a termodynamické stability thaumasitu za zvolených podmínek:

- při uložení ve vodním prostředí a za teploty 5 °C,
- při uložení ve vodním prostředí modifikovaném změnou hodnoty pH.

Sledováno bude fázové složení a morfologie vzorků.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Tato práce se zabývá sledováním termodynamické stability thaumasitu a sledováním jeho vlastností v dlouhodobém horizontu. Cílem byla syntetická příprava thaumasitu v různých podmínkách a jeho vyhodnocení pomocí rentgenové difrakční analýzy a termické analýzy.

Klíčová slova

AFt a AFm fáze, thaumasit, syntéza thaumasitu, ettringit, ternesit

Abstract

This thesis deals with monitoring the thermodynamic stability of thaumasite and monitoring its properties in the long term. The aim was to synthesize thaumasite under different conditions and to evaluate it using X-ray diffraction analysis and thermal analysis.

Keywords

AFt and AFm phases, thaumasite, synthesis of thaumasite, ettringite, ternesite

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Klára Pospíšilová *Studium vlastností thaumasitu v dlouhodobém horizontu*. Brno, 2017. 98 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

Prohlášení:

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 12. 1. 2018

Bc. Klára Pospíšilová
autor práce

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 12. 1. 2018

Bc. Klára Pospíšilová
autor práce

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc., za odborné a pedagogické vedení, dále Ing. Karlovi Dvořákovi, PhD., a všem zaměstnancům ÚTHD FAST VUT Brno, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali. Mé poděkování patří také celé mojí rodině, která mi byla oporou po celou dobu.

Obsah

ÚVOD.....	11
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	13
1. AFt a AFm fáze	13
2. Kleinův komplex	14
3. Ettringit.....	15
3.1 Základní vlastnosti ettringitu	15
3.2 Vznik ettringitu	15
4. Thaumasit	17
4.1 Základní vlastnosti thaumasitu.....	17
4.2 Vznik thaumasitu	19
4.2.1 Přímá tvorba.....	19
4.2.2 Nepřímá tvorba	20
4.3 Faktory ovlivňující vznik thaumasitu	20
4.3.1 Teplota	20
4.3.2 Vliv pH.....	21
4.4 Zdroje anionů pro vznik thaumasitu	22
4.4.1 Síranové zdroje	22
4.4.2 Uhličitanové zdroje	23
4.4.3 Křemičitanové zdroje.....	24
5. Syntetická příprava thaumasitu	24
5.1 Syntéza thaumasitu metodou Struble.....	25
5.2 Syntéza thaumasitu hydratací minerálu ternesit.....	26
5.2.1 Ternesit	27
5.3 Tvorba thaumasitu hydratací slínekových minerálů v roztoku MgSO ₄	28
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
1. Metodika práce	30
2. Postup prací	31
3. Použité suroviny a přístroje	32
3.1 Suroviny	32
3.2 Přístroje	32
4. Vyhodnocení výsledků	33
4.1 Složení vypálených vzorků ternesitových slínek.....	33
4.2 Fázové složení hydratovaných ternesitových slínek.....	33
4.2.1 RTG-difrakční analýza.....	34
4.2.2 Termická analýza	34

4.3	Fázové složení vzorku A1	35
4.3.1	RTG-difrakční analýza.....	35
4.3.2	Termická analýza	41
4.4	Fázové složení vzorku A2.....	44
4.4.1	RTG-difrakční analýza.....	44
4.4.2	Termická analýza	51
4.5	Fázové složení vzorku A4.....	55
4.5.1	RTG-difrakční analýza.....	55
4.5.2	Termická analýza	61
4.6	Fázové složení vzorku A5.....	65
4.6.1	RTG-difrakční analýza.....	65
4.6.2	Termická analýza	71
4.7	Fázové složení vzorku A6.....	75
4.7.1	RTG-difrakční analýza.....	75
4.7.2	Termická analýza	81
5.	Diskuze výsledků.....	87
ZÁVĚR		88
POUŽITÁ LITERATURA.....		89
SEZNAM TABULEK.....		97
SEZNAM OBRÁZKŮ		97

ÚVOD

Portlandský cement patří mezi nejčastěji používaný druh cementu při výrobě betonu. Výroba cementu je nedílnou součástí stavebnictví i přes jeho negativní dopad na životní prostředí, a to nejen kvůli těžbě surovin jako neobnovitelného zdroje, ale i vysokým emisím a skleníkových plynů, především CO₂, který vzniká při výpalu portlandského slínku a uniká do ovzduší.

V dnešní moderní době dochází v cementářském průmyslu ke značnému zvýšení zájmu o celkový dopad na životní prostředí a hledání způsobů, jak snížit škodlivost výroby. Řešení se nabízí ve využití druhotných surovin formou příměsí. Látky, které dokážou v určitém množství slínek nahradit, by měly mít podobné vlastnosti či chemické složení, a v konečném důsledku by mohly i vlastnosti samotného výrobku vylepšovat. Ke snížení emisí dochází také i použitím alternativních paliv při spalování nebo použitím směsných portlandských cementů. Mezi běžně používané druhotné suroviny patří vysokopecní struska, křemičité úlety, mikrosilika, vápenec nebo vysokoteplotní popílek.

Vyskytuje se spousta dalších surovin a odpadů, které by mohly v cementářském průmyslu představovat do budoucna významný zdroj pro výrobu cementu, avšak nejsou dostatečně probádány, aby byly použity při výrobě a nebyly tak považovány za škodlivé pro cement. Do této skupiny patří i fluidní popílek, který vzniká při spalování ve fluidním kotli. Použití fluidního popílku, jakožto součásti směsného cementu, je oproti vysokoteplotnímu popílku vyloučeno. Je zde totiž problém v obsahu síranů ve formě anhydritu, který je nebezpečný pro zatvrdlý cementový kámen z důvodu vzniku ettringitu a thaumasitu.

Thaumasit je spolu s ettringitem, který je hlavní představitel AFt fází, produktem dlouhodobé degradace. Při hydrataci betonových výrobků za použití právě cementů s příměsí fluidního popílku tak vzniká ettringit a dále pak i thaumasit v zatvrdlém betonu. Tyto minerály jsou kvůli své vzájemné morfologické a krystalografické podobnosti od sebe velmi špatně odlišitelné a identifikace je tak problematická.

Pro určení jejich specifických znaků je tedy potřeba získat tyto minerály ve zcela čisté podobě, a to pomocí syntetické přípravy.

Náplní této práce je návaznost na předchozí výzkumy na ústavu ÚTHD a zaměření se na podrobné studium podmínek syntetické přípravy AFt fází, sledování vlastností a stability minerálu thaumasit v dlouhodobém časovém horizontu.

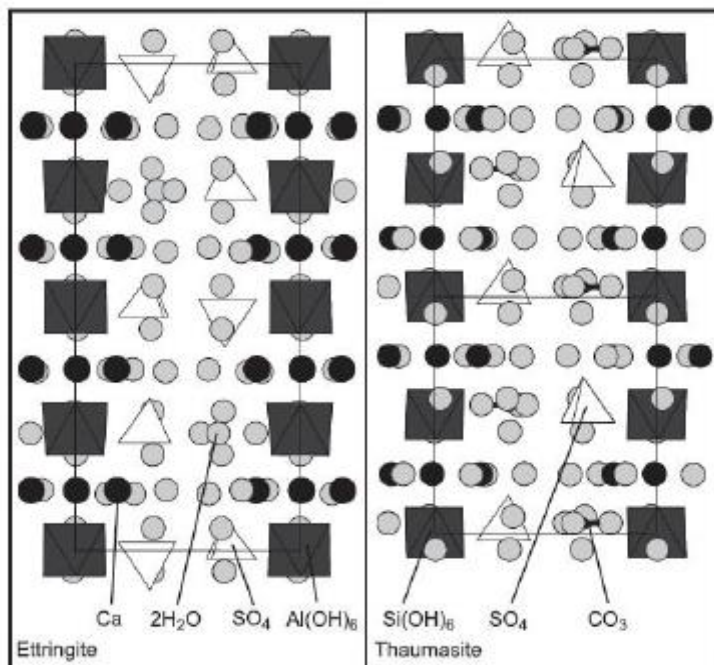
I. TEORETICKÁ ČÁST

1. AFt a AFm fáze

Ke vzniku AFt a AFm fází dochází při hydrataci portlandského cementu a fluidních popílků a obě tyto fáze jsou produktem tzv. síranové koroze.

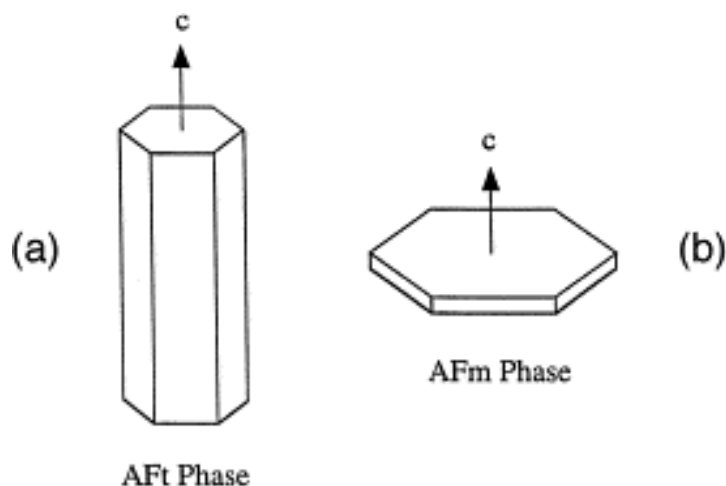
AFt fáze se skládá z molekuly oxidu hlinitého Al_2O_3 – A, oxidu železitého Fe_2O_3 – F a písmeno t (tri) značí tři molekuly kationu Ca^+ s anionem SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-} . Tuto fázi lze zapsat pomocí vzorce $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, obecný chemický vzorec je ve tvaru $\text{C}_6(\text{A,F})\text{X}_3\text{H}_y$, kde x označuje ionty se záporným nábojem (např. OH^- , SO_4^{2-} nebo CO_3^{2-}) v rozmezí hodnot 30–32. [1]

Nejvýznamnějším představitelem této fáze je minerál ettringit, který lze zapsat ve tvaru $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Existují i další fáze, u kterých je substituován kation Ca^{2+} nebo Al^{3+} , např. thaumasit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ nebo ternesit $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4$.



Obrázek 1: Krystalická struktura ettringitu a thaumasitu [29]

Zkratka AFm fáze vyjadřuje: A – Al_2O_3 , F – Fe_2O_3 a m (mono) popisuje jednu molekulu kationu Ca^{+} s anionem SO_4^{2-} či CO_3^{2-} . Vzorec této fáze je $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a obecný tvar chemického vzorce je vyjádřen ve tvaru $\text{C}_4(\text{A,F})\text{X} \cdot \text{H}_y$, kde x označuje iont se záporným nábojem. [1] [2]



Obrázek 2: Morfologie krystalů: a) AFt fáze, b) AFm fáze [3]

Nejvýznamnější zástupce této fáze je minerál monosulfát $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, v obecném tvaru pro AFm fáze by jeho zápis vypadal jako $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$. Tento minerál krystalizuje v podobě destiček. K jeho tvorbě dochází až v pozdějších stádiích hydratace v závislosti na koncentraci síranových a uhličitanových iontů v pórovém systému. [4]

2. Kleinův komplex

Je to minerální fáze, která je pojmenována po svém objeviteli – A. Kleinovi. Ten se zabýval kolem roku 1960 expanzními sulfoaluminátovými cementy. Může se uvádět i pod názvem kleinit nebo Ye'elimite. Krystalizuje v krychlové (kubické) soustavě a jeho složení je $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$. Je bezbarvý, s hustotou $2,61 \text{ g/cm}^3$. Jeho výroba spočívá ve výpalu jemně mletého vápence, síranu vápenatého a bauxitu (teplota výpalu je přibližně $1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Při jeho hydrataci dochází ke vzniku ettringitu ještě za přítomnosti síranových a vápenatých iontů. Co se týče využití, bývá součástí rozpínavých cementů nebo je třeba použít pro syntézu ettringitu v různých experimentech na ústavu ÚTHD. [5]

3. Ettringit

3.1 Základní vlastnosti ettringitu

Ettringit $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, (obecný tvar AFt fází $C_6A\bar{S}_3H_{32}$) je minerál, jehož krystaly jsou bezbarvé až nažloutlé a vytváří částice v podobě jehlic či hranolů dosahující délek přibližně 20–30 μm . Hustota ettringitu je 1,77 g/cm^3 a tvrdost v rozmezí 2–2,5 dle Mohse. K jeho krystalizaci dochází v šesterečné (hexagonální) soustavě. Je to stabilní minerál a teplota jeho rozkladu je při 115 °C. V přírodě se ettringit vyskytuje velmi vzácně, a to v přeměněných horninách. Může vznikat jak v primární, tak v sekundární podobě. [6] [7]

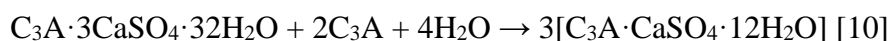


Obrázek 3: Krystal ettringitu [15]

3.2 Vznik ettringitu

Primární ettringit se vyskytuje při počátečních stádiích hydratace cementu, a to reakcí sádrovce (regulátor tuhnutí) s C_3A a vodou. Sírany, které jsou obsaženy v cementu, spolu se slínkem vytvoří na povrchu C_4AF a C_3A vrstvu primárního ettringitu a tím dojde k zabránění kontaktu s vodou.

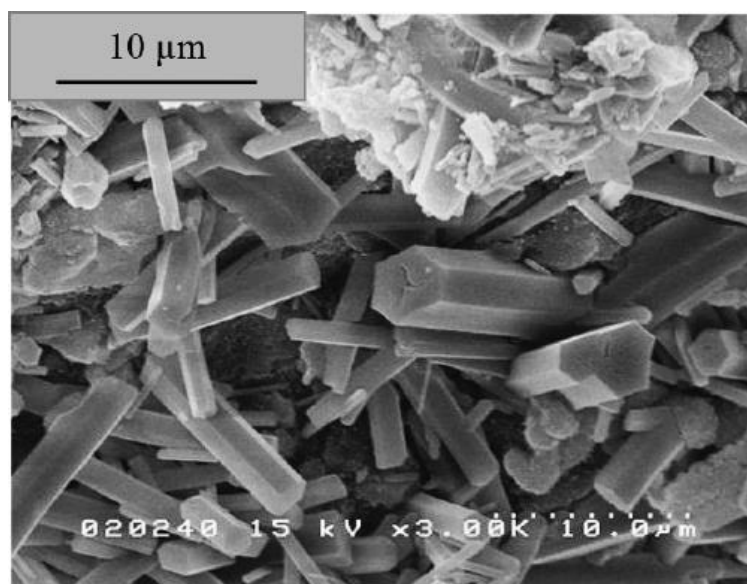
Po pár dnech, až ettringit volné sírany spotřebuje, dojde k přeměně na monosulfát:



Při jeho vzniku a následném růstu (zvětšení objemu až 11x), dochází důsledkem nedostatku prostoru k pnutí a následnému vzniku trhlin.

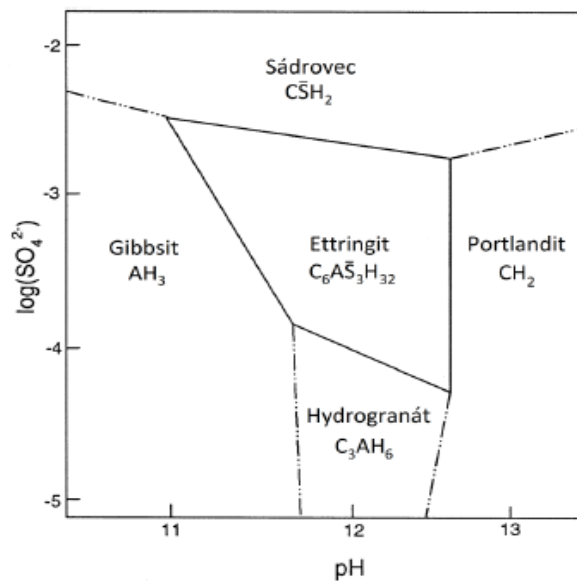
Dále se pak může vyskytovat i při síranové korozi, která vzniká reakcí síranových iontů ze síranových vod s doposud nezreagovaným C_3A v zatvrdlém cementovém kameni (sekundární ettringit), avšak ze začátku nepůsobí degradačně, naopak může zvyšovat počáteční pevnosti. Tlak narůstajících krystalů ale neustále roste, dokud nedojde k takovému pnutí, až se začnou tvořit trhliny a dojde tak k poškození betonu.

Z tohoto důvodu by se měl omezovat obsah C_3A v síranových cementech. [8] [9] [11] [12]



Obrázek 4: Krystaly ettringitu [13]

Ke tvorbě sekundárního ettringitu může docházet i při hydrataci za vyšších teplot (nad 70 °C), kdy dojde ke vzniku monosulfátu namísto ettringitu a při poklesu teploty dojde k přetvoření monosulfátu zpětně opět na ettringit. Mezi další faktory ovlivňující vznik sekundárního ettringitu můžeme zahrnout i teplotu, vodní součinitel, výskyt mikrotrhlin, vlhkost nebo vysoký obsah alkálií. [14] [15] [16]



Obrázek 5: Existenční oblast ettringitu [70]

4. Thaumasit

4.1 Základní vlastnosti thaumasitu

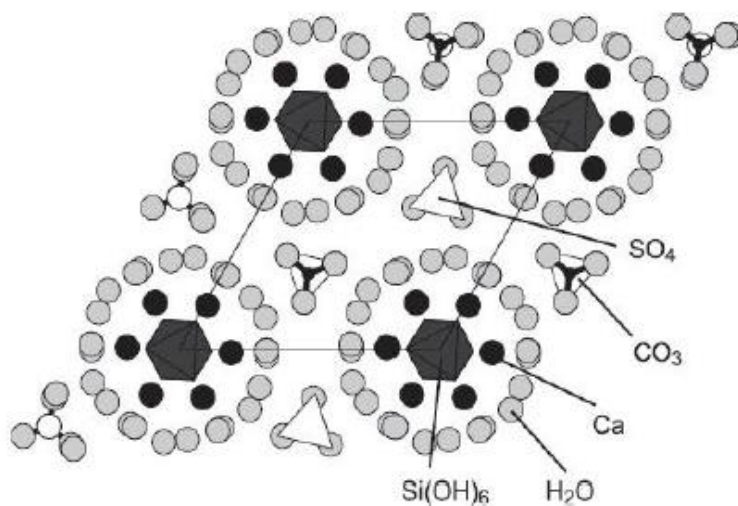
Thaumasit $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, nebo v jiném tvaru také jako $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, je minerál, který stejně jako ettringit krystalizuje v šesterečné soustavě. Vyskytuje se v přírodě a je velmi vzácný. Jeho měrná hmotnost je $1,87 \text{ g/cm}^3$ a tvrdost dle Mohse 3,5. Vzniklé krystaly jsou ve tvaru jehliček a mají bílé až čiré zbarvení. Thaumasit se vyznačuje velmi špatnou štěpností. [18]

Kvůli podobnosti základních vlastností, uspořádání krystalické mřížky, ale třeba i morfologii, dochází k časté záměně thaumasitu právě za ettringit. Při srovnání jejich elastických vlastností je dokázáno, že je thaumasit tužší než ettringit kvůli nižšímu množství molekul vody v jeho struktuře.



Obrázek 6: Krystal thaumasitu [23]

K destrukcím konstrukcí, které jsou napadeny thaumasitem, dochází převážně v chladnějších oblastech, jako jsou Severské státy, Kanada, Velká Británie, a další. [19] [20] [21] [22]



Obrázek 7: Krystalická struktura thaumasitu [29]

Základem skladby thaumasitu jsou sloupce se složením $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{4+}$, které jsou krystalicky uspořádány. [24]

Thaumasit obsahuje zcela netypicky oktaedrický křemík Si^{6+} (pro křemík je totiž běžný výskyt v podobě Si^{4+} - tetraedrický), ten je vázán na hydroxylové skupiny v podobě $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Dále jsou v minerálu obsaženy tři různé aniony – uhličitany $(\text{CO}_3)^{2-}$, sírany $(\text{SO}_4)^{2-}$ a křemičitany $\text{Si}(\text{OH})_6$, které jsou vázány na kationy vápníku. [25] [26] [27] [28]

4.2 Vznik thaumasitu

Ke vzniku thaumasitu dochází při síranové korozi za nízkých teplot, přibližně do $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, ideálně však kolem $0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy při této teplotě dochází ke snadnějšímu rozpouštění vápenatých solí. Fakt, že se thaumasit tvoří za nízkých teplot lze přisuzovat potřebě vzniku oktaedru křemíku SiO^{6+} . Avšak nemusí tomu tak být vždy - je dokázáno, že došlo ke vzniku malého množství thaumasitu (v pastách a maltách) i při pokojové teplotě. [24] [25] [30]

Vzniká především z C-S-H gelu za přítomnosti uhličitánů, síranů, křemičitánů a vody, která umožňuje transport reaktivních složek.

Po vytvoření dostatečně pevné struktury, dokáže být thaumasit stabilní až do teploty $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. K počátku rozkladu thaumasitu dochází za teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, k úplnému rozložení dojde při teplotě $90\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$. [28] [31] [32] [33] [41]

4.2.1 Přímá tvorba

První způsob je označován jako tzv. přímá tvorba, kdy dochází k reakci C-S-H gelu s uhličitany, sírany a Ca^{2+} ionty za dostatečné vlhkosti a nízkých teplot. Tento proces je však velmi pomalý a k jeho výskytu významnějšího množství dochází přibližně za půl roku až rok, někdy i déle, poté se ale rychlost jeho tvorby zvyšuje. [25] [52]

Tato reakce je popsána následující rovnicí:



4.2.2 Nepřímá tvorba

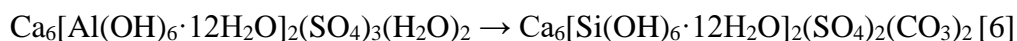
Druhou možností je tzv. nepřímá tvorba, kdy vzniká thaumasit z ettringitu. Dochází zde k reakci ettringitu s C-S-H gelem a CO₂ z atmosféry nebo oxidu uhličitého v podobě vápence při dostatečné vlhkosti.

Opět je tento vznik provázen rovnicí:



Tato reakce ale neprobíhá za přítomnosti vnějšího zdroje síranu. Dochází zde k substituci hliníku ze struktury ettringitu za křemík a tři síranové aniony (SO₄²⁻)₃ se dvěma molekulami vody (H₂O)₂ jsou nahrazeny dvěma síranovými (SO₄²⁻) a dvěma uhličitánovými (CO₃²⁻)₂ aniony.

Rovnice:



V degradovaných konstrukcích lze thaumasit velmi špatně detekovat, proto je potřeba sledovat při RTG-difrakční analýze píky především na vzdálenosti pod 4 Å, jelikož je možné, že budou linie zobrazeny pod vysokým úhlem a při nízké intenzitě, můžou se vzájemně linie obou minerálu (či dalších produktů na bázi cementu) překrývat, což by vedlo k možné záměně thaumasitu za ettringit. [7] [25] [35] [36]

4.3 Faktory ovlivňující vznik thaumasitu

4.3.1 Teplota

Jak již bylo výše zmíněno, ke tvorbě thaumasitu dochází především za nízkých teplot (0–5 °C) a jsou známy dva způsoby jeho vzniku za nízkých teplot.

Prvním je tzv. Kleberovo pravidlo, u kterého kvůli poklesu teploty dochází ke zvýšení koordinačního čísla a následně i ke snazší tvorbě křemičitých struktur.

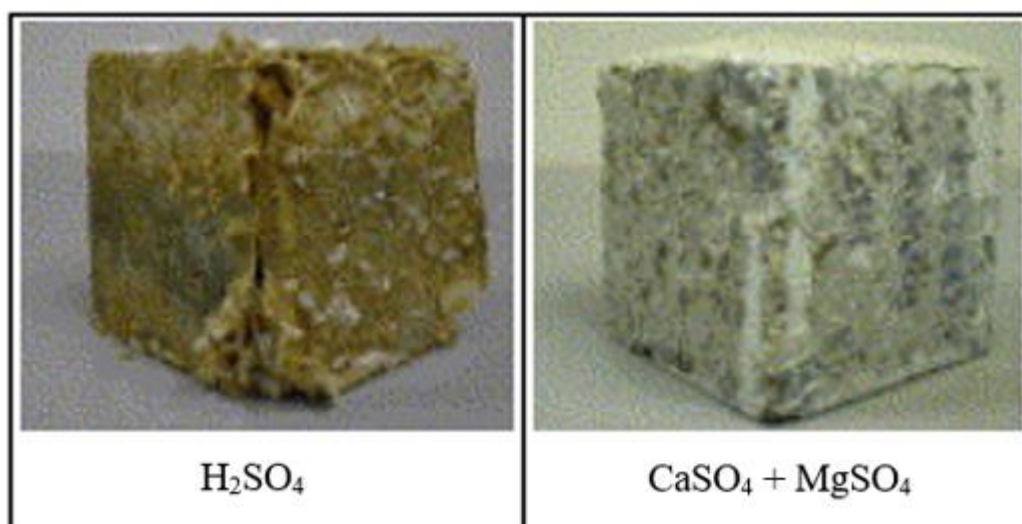
Druhým způsobem je možnost lepšího rozpuštění vápenatých solí právě za nízkých teplot. [37]

Tyto metody jsou potvrzené i studii, při které došlo k výrobě vzorků z portlandského cementu, které byly ponořeny do roztoku 5% Na_2SO_4 a ponechány při teplotách 5 °C, 10 °C a 20 °C. U vzorku uloženého při teplotě 5 °C, došlo po šesti měsících k degradaci povrchu, byl zde identifikován thaumasit, ale k žádným hydratačním produktům cementu nedošlo. U dalšího vzorku (10 °C) došlo ke vzniku thaumasitu ve větším časovém prodlení než u prvního vzorku a také v menším množství. Ve srovnání s prvním vzorkem, se degradace vytvořena po půl roce, dá přirovnat k degradaci za rok u druhého vzorku. U posledního vzorku uloženého při teplotě 20 °C nedošlo k tvorbě thaumasitu ani k žádným známkám degradace. [38]

4.3.2 Vliv pH

Další vliv na tvorbu thaumasitu má také pH. Pro jeho vznik se uvádí jako nejideálnější hodnota pH vyšší jak 10,5, a také to, že čím vyšší hodnota pH, tím vyšší je šance na tvorbu thaumasitu. [34]

Je uváděna metoda, při které se vyrobily betonové krychle za použití tří různých druhů cementů a dvou druhů kameniva a následně se uložily do roztoků s odlišnou hodnotou pH. První roztok obsahoval směs CaSO_4 a MgSO_4 při $\text{pH} > 12$ a druhý roztok s pH v rozmezí 2–7 ve směsi H_2SO_4 . U vzorku z prvního roztoku byl identifikován thaumasit už po pěti měsících a po roce došlo k výraznému navýšení jeho množství a také k degradaci zkušební vzorku. Druhý vzorek uložený v kyselině sírové prokazoval výrazné známky degradace, a především vznik sádrovce. Ke vzniku thaumasitu po pěti měsících nedošlo, po roce jen k nepatrně malému množství. [34] [37] [38] [40] [41]



Obrázek 8: Vzorky uložené po dobu 1 roku do kyseliny sírové a do alkalického roztoku [37]

Tímto tématem se zabývala i další práce, kde mělo dojít ke vzniku čistého thaumasitu v roztocích s cizími ionty s odlišnými hodnotami pH. Vzorek s 1 gramem thaumasitu se vložil za daných podmínek (25 °C po dobu 30 dní) do daného roztoku. Bylo zjištěno, že ve směsném roztoku KH_2PO_4 a Na_2HPO_4 (pH = 6) thaumasit nevznikl, ale namísto toho vznikl fosforečnan vápenatý. Po zvýšení hodnoty pH na 7 a 8 už ke vzniku thaumasitu došlo, spolu si brushitem a aragonitem. U hodnoty pH = 12 se vyskytl thaumasit i s kalcitem. U druhého směsného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH byl thaumasit vystaven hodnotě pH = 12,45 a zde se vyskytl pouze kalcit a při poslední hodnotě pH = 13 byl přítomen pouze thaumasit. Výsledkem je zjištění, že při nízkých hodnotách pH (pH < 11) thaumasit reaguje s ionty, které jsou přítomny v roztocích. U vyšších hodnot pH (pH = 13) se vyskytuje thaumasit, jenž je stabilní. [38] [39]

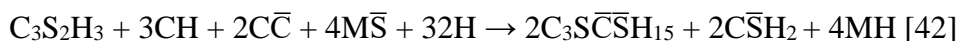
4.4 Zdroje anionů pro vznik thaumasitu

4.4.1 Síranové zdroje

Rozeznáváme dva druhy síranových zdrojů – vnitřní a vnější. Jako vnější se dají považovat podzemní vody, které mohou obsahovat sírany hořčíku a sodíku, nebo vody, které jsou nasyceny síranem vápenatým.

Jako nejagresivnější typ síranového roztoku se jeví MgSO_4 . Tento typ roztoku vede k reakci s hydroxidem vápenatým a zapříčiňuje rozklad C-S-H gelů a tím i pokles pH.

Reakce:



Jako další vnější zdroj může být považován plynný SO_2 nebo síran z pyritu (jílové zeminy). Vnitřní zdroj je v podobě ettringitu, při jehož transformaci dochází k tvorbě thaumasitu. [38] [43]

4.4.2 Uhličitanové zdroje

Tento druh zdrojů se vyskytuje v podobě vápenců přímo ve vlastní struktuře betonů, dále je k nalezení v podzemních vodách nebo jako atmosférický CO_2 . Vápence se vyskytují například v portlandském směsném cementu, u kterého rozlišujeme další 4 typy dle obsahu jeho přídatku. První typ CEM II/A-L s obsahem 6–20 % vápence, stejně jako CEM II/A-LL. Další dva typy CEM II/B-L a CEM II/B-LL obsahují 21–35 % přídatku vápence. [41] [44]

Vápenec se vyskytuje i v dolomitickém či vápencovém kamenivu, které se pak dá použít jako plnivo do betonu.

Vliv množství vápence, který obsahuje cement, na tvorbu thaumasitu sledoval Skaropoulou. Ve vzorcích došlo k náhradě cementu právě vápencem, a to v různých množstvích: 0 %, 15 % a 30 % vápence. Poté byly vzorky uloženy při teplotě 5 °C a 25 °C po dobu 3 let do roztoku 1,8% MgSO_4 . Bylo zjištěno, že ke vzniku thaumasitu došlo u všech vzorků, dokonce i s 0% obsahem vápence. Se zvýšeným obsahem vápence vzrostla i tvorba thaumasitu. Ta byla provázena i degradací betonu, ale u vzorků, jenž byly uloženy při nižší teplotě. [45] [46]

4.4.3 Křemičitanové zdroje

Hlavním zdrojem křemičitanů pro vznik thaumasitu se uvažují C-S-H gely, které jsou hlavní složkou ve struktuře cementového tmelu. Vzniklý thaumasit v betonové konstrukci má za následek rozklad C-S-H gelů, čímž dochází k jeho porušení a následné destrukci. [47]

Jak moc bude cementový tmel odolný, závisí hlavně na poměru vápníku/křemíku. Běžný poměr by měl být 1,7. U C-S-H gelů, které obsahují vysoký obsah vápníku, dochází k snadnější přeměně na thaumasit. Naopak zmírnění tvorby thaumasitu může ovlivnit zvýšení odolnosti C-S-H gelu s nízkým poměrem Ca/Si (1,1). Ke snížení tohoto poměru může dojít při použití pucolánů nebo latentně hydraulických látek, které jsou obsaženy v cementu a při jeho hydrataci tak dochází ke spotřebování Ca(OH)_2 za tvorby C-S-H gelů, což způsobuje nižší obsah vápníku. [48]

Skaropoulou se ve své další práci zabýval vlivem různých příměsí na tvorbu thaumasitu. Byl použit např. popílek, vysokopecní struska, přírodní pucolán či metakaolín. Vytvořené vzorky byly ponořeny na 5 let do 1,8% roztoku MgSO_4 . Pro porovnání sloužil referenční vzorek vytvořen z portlandského směsného cementu s vápencem. Co se týče výsledků, bylo zjištěno, že vzorek, který obsahoval pucolán, dosáhl totožných výsledků, jako referenční vzorek. U vzorku s popílkem došlo k zpomalené tvorbě thaumasitu. Vzorky obsahující metakaolín a strusku výrazně zlepšily odolnost proti tvorbě thaumasitu. [49]

5. Syntetická příprava thaumasitu

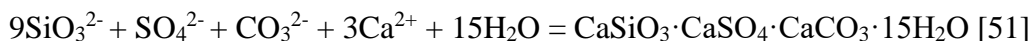
Pro výzkum thaumasitu, zjišťování termodynamické stability, zkoumání identifikačních znaků a dalších konkrétních vlastností, je třeba minerál thaumasit vyrobit syntetickou cestou, a to v co nejčistší podobě, aby nedošlo k záměně za ettringit.

V dnešní době je od sebe lze rozlišit pomocí RTG-difrakční analýzy. Je známo mnoho metod a způsobů, jak syntetickou přípravu provést.

5.1 Syntéza thaumasitu metodou Struble

Metoda nese název podle Leslie J. Struble a byla publikována v roce 1987 [50]. Jedná se o vytvoření dvou cukerných roztoků, kdy první obsahoval CaO a druhý směs Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 a Na_2CO_3 .

Dle následující rovnice byly smícháné ve stechiometrických poměrech:



Ke tvorbě thaumasitu dochází za nízkých teplot, přibližně v rozmezí 0–5 °C, ve kterém se roztoky udržují a poté se smíchají.

Při přípravě CaO s cukerným roztokem, ještě tedy před samotným smícháním obou roztoků, lze sledovat už po třech dnech výskyt sraženiny (kalcit) na jeho povrchu i s polysacharidy. Po čtyřech měsících lze sledovat první známky vzniku nejen thaumasitu, ale i vápence či amorfního křemičitanu vápenatého. Při této reakci dochází také i k snadnější rozpustnosti vápníku, vzniku sodných solí z druhého roztoku, které zajišťují snížení vzniku dalších vedlejších produktů a k transformaci Si^{4+} na Si^{6+} , jenž je potřebný ke vzniku thaumasitu. Thaumasit se pouze v čisté podobě neobjevil ani po deseti měsících (jeho výskyt byl přibližně do 30 %), spolu s ním se také objevil kalcium-hydrosilikát a kalcit.

Ve snaze zajistit co nejrychlejší vznik thaumasitu v co nejkratší době, došlo k několika úpravám této metody a dalším pokusům. [50] [52] [53] [61]

Jak zvýšit množství čistého minerálu se pokusil i Aguilera a kolektiv. Pokus spočíval v úpravě dávkování jednotlivých složek, především zvýšení dávky síranových iontů na úkor křemičitých a uhličitých iontů. Došlo zde opravdu k navýšení obsahu thaumasitu i k jeho rychlejší tvorbě, a to za šest měsíců na 60 %. Zbylých 40 % bylo zastoupeno opět kalcitem. Minerál se dal v čisté formě považovat až za 15 měsíců. [55]

Ve své práci se zabýval Martinez-Ramirez a kolektiv sledováním, jaký vliv má koncentrace cukerného roztoku a teplota. Byly připravené tři druhy roztoků o jiné koncentraci: 5 %, 10 % a 15 % a ty byly následně uschovány při teplotě 5 °C a 25 °C. Ke vzniku thaumasitu došlo u všech vzorků, ale bylo zjištěno, že v roztocích s větší koncentrací bylo obsaženo menší množství thaumasitu, naproti tomu v roztocích s nižší teplotou (5 °C), bylo jeho množství zase větší. [55]

Na přípravu syntézy thaumasitu za použití destilované vody a vody syčené CO₂ byla použita s drobnými úpravami (ale s hlavní podstatou) metoda Struble. Při této metodě by mělo dojít ke vzniku CO₃²⁻ v thaumasitu. Koncentrace cukerného roztoku byla 10 % a teplota, při které byl vzorek uložen 2 °C. K vytvoření thaumasitu za těchto daných podmínek nedošlo, avšak to je nejspíš kvůli celkové spotřebě všech uhličitánových iontů při tvorbě kalcitu, který je k tvorbě thaumasitu potřeba. Vzniklý thaumasit bylo možné pozorovat až po 1 měsíci, a to při použití vody syčené CO₂. [56]

5.2 Syntéza thaumasitu hydratací minerálu ternesit

Problematikou potenciální syntézy thaumasitu se zabýval i ústav ÚTHD. Byla zde provedena hydratace vypálené surovinové moučky při teplotě 1150–1200 °C. Tento proces byl proveden na bázi systému CaO-CaSO₄-SiO₂ a došlo k výskytu minerálu ternesit. Jeho následnou hydratací by však mohlo dojít ke vzniku minerálu thaumasit. [57]

Byla provedena spousta různých studií a způsobů syntetické přípravy thaumasitu. Jeden z nich se zabýval výpalem tří složek surovinové směsi – CaCO₃, SiO₂ a CaSO₄·2 H₂O. K výpalu docházelo za různých vypalovacích režimů a v různých směšovacích poměrech, dokud nenastal nerovnovážný stav. K výskytu ternesitu došlo ve výsledném slínku, z čehož vyplývá fakt, že by mohl být hledaným analogem yeelimitu a jeho hydratací v uhličitě vodě. Mohlo by tak dojít ke vzniku thaumasitu. [40] [52]

Dalším způsobem byl výpal pouze dvou složek – CaCO₃ a SiO₂ opět do nerovnovážného stavu. Vznik thaumasitu zde proběhl pomocí hydratace, avšak za přítomnosti kyseliny sírové (zředěné) nebo alkalických síranů.

Další známý způsob, jak docílit vzniku thaumasitu, spočíval v tom, že byla provedena přímá hydrotermální syntéza směsi ze tří složek. Proces byl uskutečněn v prostředí CO₂ až do rovnovážného stavu za zvýšeného tlaku, ale za teploty zvýšené jen mírně. [40]

Výsledkem těchto experimentů byl důkaz toho, že thaumasit vzniká kromě prostředí se zvýšenou teplotou především při uložení do prostředí nasycené kyseliny uhličitě. Jeho vznik byl taktéž prokázán za nízkých i vyšších teplot, a to hydratací ternesitových slínek. Nejvyšší pravděpodobnost jeho vzniku je tak právě v prostředí s nasycenou kyselinou uhličitou a při pozvolném rozkladu ternesitu. [51] [52] [68]

5.2.1 Ternesit

Minerál ternesit, Ca₅(SiO₄)₂SO₄, byl poprvé objeven B. Ternesem v Německu v obci Ettringer, kde byl také objeven i ettringit. V přírodě se vyskytuje velmi vzácně. Je tvořen krystaly, které jsou radiálně a prizmaticky uspořádané. Ke krystalizaci tohoto minerálu dochází v kosočtverečné (ortorombické) soustavě a jeho strukturu tvoří izolované SiO₄ a SO₄ tetraedry spojené Ca ionty, které jsou koordinovány 6 nebo 7 atomy kyslíku. [62]

Zbarvení má světle modré, zelené, popřípadě i bezbarvé. Hustota je 2,96 g/cm³ a tvrdost dle Mohse 4,5–5. Délky krystalů dosahují 0,2 mm, jejich průměr je až 0,05 mm. [59] [60] [33]



Obrázek 9: Minerál ternesit [53]

S ternesitem se můžeme setkat v portlandském cementu za přítomnosti sádrovcových nečistot a mineralizátorů.

Vyskytuje se i jako jedna z hlavních složek síranových pecních nálepků, které se vytváří v rotačních cementářských pecích a jsou specifické zeleným zbarvením. [60] [62] Ve větším množství se objevuje i v BSCA a CSA cementech. [64]

Teplota výpalu se velice liší a je uváděna ve větším rozmezí. Jeden zdroj uvádí teplotu kolem 900–1200 °C, další 1000–1150 °C. Avšak při teplotě vyšší jak 1200 °C přestává být ternesit stabilní a dochází k jeho zpětnému rozkladu na anhydrit a dvě molekuly belitu.

Rovnice:



Zda je ternesit inertní nebo jen pomalu hydratující minerál, se zabýval výzkum, při kterém se sledovala hydratace synteticky připraveného ternesitu, který byl vypálen při teplotě 1200 °C. Připravený vzorek byl smíchán v poměru 1:1 s vodou a uložen na dva roky při teplotě 55 °C. U termické analýzy došlo k identifikaci hydratačních produktů, avšak u RTG-difrakční analýze změny pozorovány nebyly. Po 150 dnech byl pozorován i výskyt kalcitu, sádrovce a portlanditu. Kvalitativní složení zůstalo neměnné. [60] [62] [63] [64] [65]

5.3 Tvorba thaumasitu hydratací slínkových minerálů v roztoku MgSO_4

Tuto metodu popsal ve své práci P. Purnell, který se snažil o přípravu thaumasitu sledováním vlivu morfologie slínkových minerálů na tvorbu thaumasitu. Byly připravené dva různé vzorky, kde první vzorek obsahoval směs monoklinického alitu a belitu, druhý vzorek pouze triklinický alit. Monoklinický alit obsahuje navíc oproti triklinickému alitu MgO a Al_2O_3 , které se přidávají do surovinové moučky při jeho přípravě. Tyto dvě složky slouží jako stabilizátory. [67] [61]

Alit byl namíchán ze třech molů CaO a jednoho molu SiO_2 , a poté se zhomogenizoval. Surovinová moučka, která byla takto připravena, se nasypala do platinových kelímků a byla vypálena. V první fázi výpalu teplota vystoupala až na $1000\text{ }^\circ\text{C}$, u které zde byla hodinová izotermická výdrž. V druhé fázi výpalu vystoupala teplota na $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a izotermická výdrž zde byla dvě hodiny. Poté se vzorek vyjmul z pece, ochladil, nasypal se zpět do kelímku, kde se zhutnil a opět byl proveden výpal rovnou na $1600\text{ }^\circ\text{C}$ s izotermickou výdrží dvě hodiny. Díky druhému výpalu byl získán vzorek o vyšší čistotě. Belit byl připraven v modifikaci β ze směsi dvou molů CaO a jednoho molu SiO_2 . Zde probíhal výpal čtyři hodiny při teplotě $1450\text{ }^\circ\text{C}$. [68]

První směs (monoklinický alit a belit) byla smíchána v poměru 1:1. Poměr CaO/SiO_2 byl 2,55. K druhé směsi s triklinickým alitem byl přidán uhličitán vápenatý a Al_2O_3 (0%, 1% nebo 2%). Obě směsi byly zhomogenizovány, smíchány s vodou a uloženy po dobu 100 dní při teplotě $5\text{ }^\circ\text{C}$ do 60 ml roztoku MgSO_4 o koncentraci 0,42 % SO_4^{2-} . [66]

Ke vzniku thaumasitu došlo v první směsi, v čisté podobě se vyskytl konkrétně u vzorku s 0% Al_2O_3 . Po přidání oxidu hlinitého byl zjištěn kromě thaumasitu také ettringit. Ve všech vzorcích došlo k výskytu kalcitu. V druhé směsi byl přítomen pouze sádrovec jako síranová sloučenina, po přidání Al_2O_3 došlo také k výskytu gibbsitu. Thaumasit se v druhé směsi nepodařilo identifikovat vůbec. [67]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cíl práce

V návaznosti na předchozí etapy řešení grantového zadání ÚTHD FAST Brno je cílem diplomové práce dlouhodobé sledování fázového složení soustav ternesitových slínek, jejichž hydratací v zadaných podmínkách uložení lze předpokládat tvorbu minerálu thaumasitu.

1. Metodika práce

Výše zmíněné grantové zadání si klade za úkol sledování termodynamické stability dvou nejdůležitějších AFt fází, tj. ettringitu a thaumasitu. Jelikož oba tyto minerály vykazují poměrně blízké chemické složení, stejné strukturní uspořádání a velice podobnou morfologii, je jen velmi obtížné je identifikovat v případě, že se v dané soustavě nacházejí společně. Otázka koexistence obou těchto minerálů jakož i jejich možné vzájemné transformace vyvstala nedávno v souvislosti s výzkumem využití fluidních popílků, jejichž fázové složení poskytuje podmínky pro tvorbu ettringitu, ale i thaumasitu. Jelikož potenciální transformace primárně vzniklého ettringitu do thaumasitu by mohla vést až k zásadnímu zhoršení fyzikálně chemických vlastností daného pojivového systému s fluidním popínkem, je nutné dokázat tyto dvě fáze vedle sebe jednoznačně identifikovat. V první řadě je proto nutné dokázat samostatně syntetizovat jak ettringit s vyloučením thaumasitu, tak opačně i thaumasit s vyloučením ettringitu, a pokusit se tak nalézt jejich jednoznačné identifikační znaky.

Diplomová práce se proto zabývá tou etapou grantového řešení, které si klade za úkol laboratorní přípravu thaumasitu způsobem hydratace ternesitového slínku. Navazuje na předchozí podetapy řešení, během nichž byly navrženy a vypáleny vzorky ternesitových slínek a založena jejich expozice ve zvolených hydratačních prostředích. Postupně byly odebírány z daných expozičních prostředí vzorky ke stanovení fázového složení, a tedy posouzení úspěšnosti navržené metody přípravy thaumasitu. Diplomová práce pokračuje ve sledování fázového složení vzorků ternesitových slínek při dlouhodobé hydrataci v zadaných hydratačních prostředích.

2. Postup prací

V úvodní etapě řešení byly vypáleny ternesitové slínky dle předem navržených receptur, viz tab. 1. Pro složení surovinové směsi byly zvoleny látky s vysokým obsahem účinné složky, a to vápenec s obsahem CaCO_3 99 %, sádrovec s obsahem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 95,5 % a mikrosilika s obsahem SiO_2 99 %. Po rozdužení a důkladné homogenizaci byly surovinové směsi vypáleny režimem teplota / izotermická výdrž: 1150 °C / 1 hodina.

Tabulka 1: Skladba jednotlivých vzorků

Označení	Látkové množství [mol]			Dávka suroviny [%]		
	CaO	SiO ₂	SO ₃	vápenec	mikrosilika	sádrovec
Vzorek A1	3	1	1	45,56	13,82	40,62
Vzorek A2	5	1	1	62,61	9,49	27,90
Vzorek A4	7	2	1	66,70	13,48	19,82
Vzorek A5	6	2	1	62,53	15,17	22,30
Vzorek A6	5	2	1	57,18	17,34	25,48

Rozdužené slínky byly nejprve podrobeny stanovení fázového složení, poté byly rozděleny na čtyři části, z nichž každá byla určena k hydrataci v předem zvolených hydratačních prostředích:

- Nasycená kyselina uhličitá, teplota prostředí 5 °C, označení: $\text{CO}_2/5\text{ °C}$
- Nasycená kyselina uhličitá, teplota prostředí 40 °C, označení: $\text{CO}_2/40\text{ °C}$
- Voda, teplota prostředí 5 °C, označení: voda/5 °C
- Voda, teplota prostředí 40 °C, označení: voda/40 °C.

Expozice ternesitových slínek do jednotlivých hydratačních prostředí byla uskutečněna dne 15.6.2015. Z hydratovaných slínek byly pak ve zvolených časových termínech odebírány vzorky k RTG-difrakční analýze, ve vybraných případech též k termické analýze a elektronové rastrovací mikroskopii.

3. Použité suroviny a přístroje

3.1 Suroviny

K přípravě vzorků v průběhu práce byly použity tyto suroviny:

- CaCO_3 – čistota 99,9 %,
- Chloridy – 0,05 %,
- Sírany – 0,05 %,
- Mikrosilika – RW Fuller Silicium GmbH, čistota SiO_2 98 %,
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – průmyslový sádrovec od firmy Precheza a.s., čistota 95,51 %,
- Hlinitanový cement – Sekar 51, složení: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 50$ %, $\text{CaO} \leq 39,5$ %, $\text{SiO}_2 \leq 6$ %, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3$ %

3.2 Přístroje

Během práce byly používány tyto přístroje:

- Váhy KERN KB, váživost $600 \pm 0,01$ g
- Planetový mlýn FRITSCH Pulverisette 6 s mlecími tělesy z oceli
- Laboratorní sušárna BINDER ED APT line II s nuceným oběhem
- Laboratorní pec CLASIC 2018S CLARE 4.0
- Vibrační mlýn FRITSCH
- Mlýnek McCrone Micronising Mill
- Multifunkční difraktometr XRD Panalytical Empyrean s katodou Cu- $K\alpha$
- Soda Stream
- Elektronový mikroskop REM Tescan Mira 3 XMU s prvkovou sondou EDX

4. Vyhodnocení výsledků

4.1 Složení vypálených vzorků ternesitových slínek

Z výše uvedeného návrhu složení ternesitových slínek a s použitím identifikace jejich fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy byl vypočten teoretický obsah minerálů, identifikovaných v jednotlivých vzorcích, viz tab. 2.

Tabulka 2: Teoreticky vypočtené fázové složení ternesitových slínek

Označení	Obsah fáze [%]		
	Ternesit	Anhydrit	CaO volné
Vzorek A1	77,92	22,08	0
Vzorek A2	57,14	16,19	26,67
Vzorek A4	81,08	0	18,92
Vzorek A5	89,55	0	10,45
Vzorek A6	100	0	0

Jak je z tabulky zřejmé, vzorek A1 obsahoval ternesit a dále jen anhydrit II, jehož obsah byl v celém souboru zkoušených vzorků nejvyšší. Vzorek A2 oproti předchozímu obsahoval ternesit, anhydrit II a z celého souboru vzorků nejvyšší podíl volného CaO. Vzorky A4 a A5 sestávaly z ternesitu a volného CaO, jehož vyšší obsah náležel vzorku A4. Poslední vzorek, A6, obsahoval pouze ternesit.

4.2 Fázové složení hydratovaných ternesitových slínek

Fázové složení hydratovaných ternesitových slínek bylo sledováno pomocí RTG-difrakční analýzy a termické analýzy. Přímý pohled na mikrostrukturu vzorků byl získán prostřednictvím elektronové rastrovací mikroskopie.

Pro dokreslení vývoje fázového složení hydratovaných ternesitových slínek byly do sledované doby uložení zahrnuty vybrané analýzy vzorků a jejich nově uskutečněná vyhodnocení z předchozích etap. Sledovaná hydratační řada proto zahrnuje tyto termíny: 1, 7, 28, 90, 289, 668, 698, 866 a 890 a 920 dnů.

4.2.1 RTG-difrakční analýza

V rentgenogramech vzorků byly identifikovány tyto minerály:

- ternesit, $d_{hkl} = 3,184 \text{ \AA}$
- anhydrit II, $d_{hkl} = 3,49 \text{ \AA}$
- sádrovec, $d_{hkl} = 4,208 \text{ \AA}$, event. přepočet intenzity přes $d_{hkl} = 3,799 \text{ \AA}$
- kalcit, $d_{hkl} = 2,284 \text{ \AA}$, event. přepočet intenzity přes $d_{hkl} = 3,035 \text{ \AA}$
- portlandit, $d_{hkl} = 4,924 \text{ \AA}$
- thaumasit, $d_{hkl} = 9,56 \text{ \AA}$, kontrolně $d_{hkl} = 5,51 \text{ \AA}$

4.2.2 Termická analýza

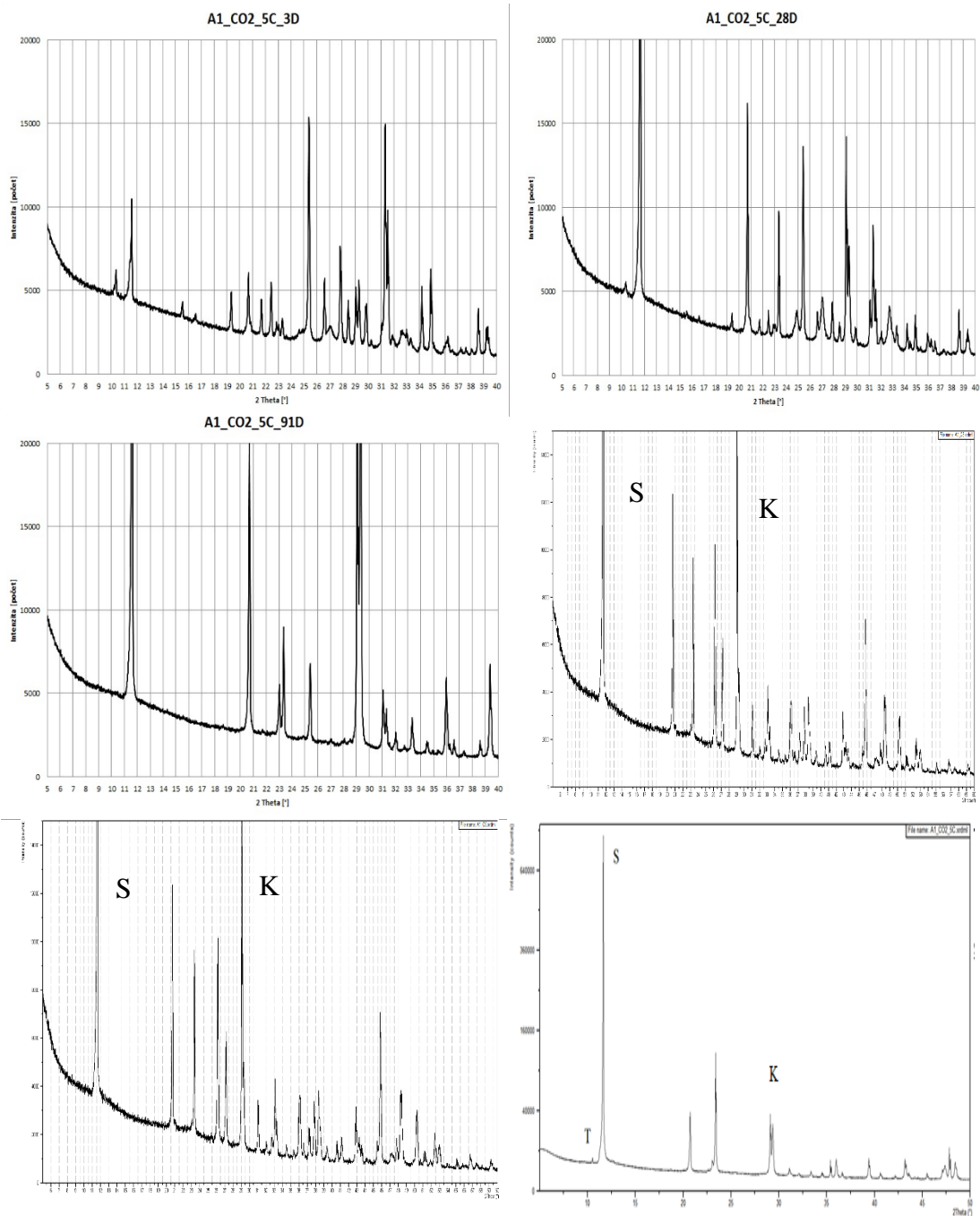
Při vyhodnocení termické analýzy byla ve vzorcích z průběhu čáry diferenciálně termické dle daných expozičních prostředí a složení identifikována nejprve endotermická prodleva rozkladu sádrovce a u vzorků exponovaných v prostředí voda/5 °C též rozkladu thaumasitu, po indiferentním pásmu pak u příslušných prostředí uložení endoterma rozkladu hydroxidu vápenatého a v závěru čáry DT rozkladu uhličitánů vápenatých.

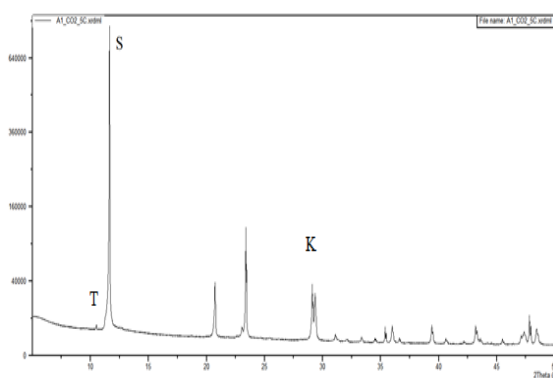
Z čáry termogravimetrické byl pro prostředí uložení voda/5 °C kvantifikován obsah sádrovce a thaumasitu na základě ztráty žíháním pod první endotermou, celkové ztráty žíháním a vypočteného obsahu SO_3 v daném ternesitovém slínku postupem řešení dvou rovnic o dvou neznámých, viz tab. 2. Vedle toho byla uskutečněna u vzorků A2, A4 a A5 též kvantifikace obsahu CaO v hydroxidu vápenatém a karbonátech vápenatých, vyjádřená jako obsah Ca(OH)_2 , neboť tento vždy byl primárním produktem hydratace vápenatých iontů, viz tab. 2 a grafy na obr. 14 až 49.

4.3 Fázové složení vzorku A1

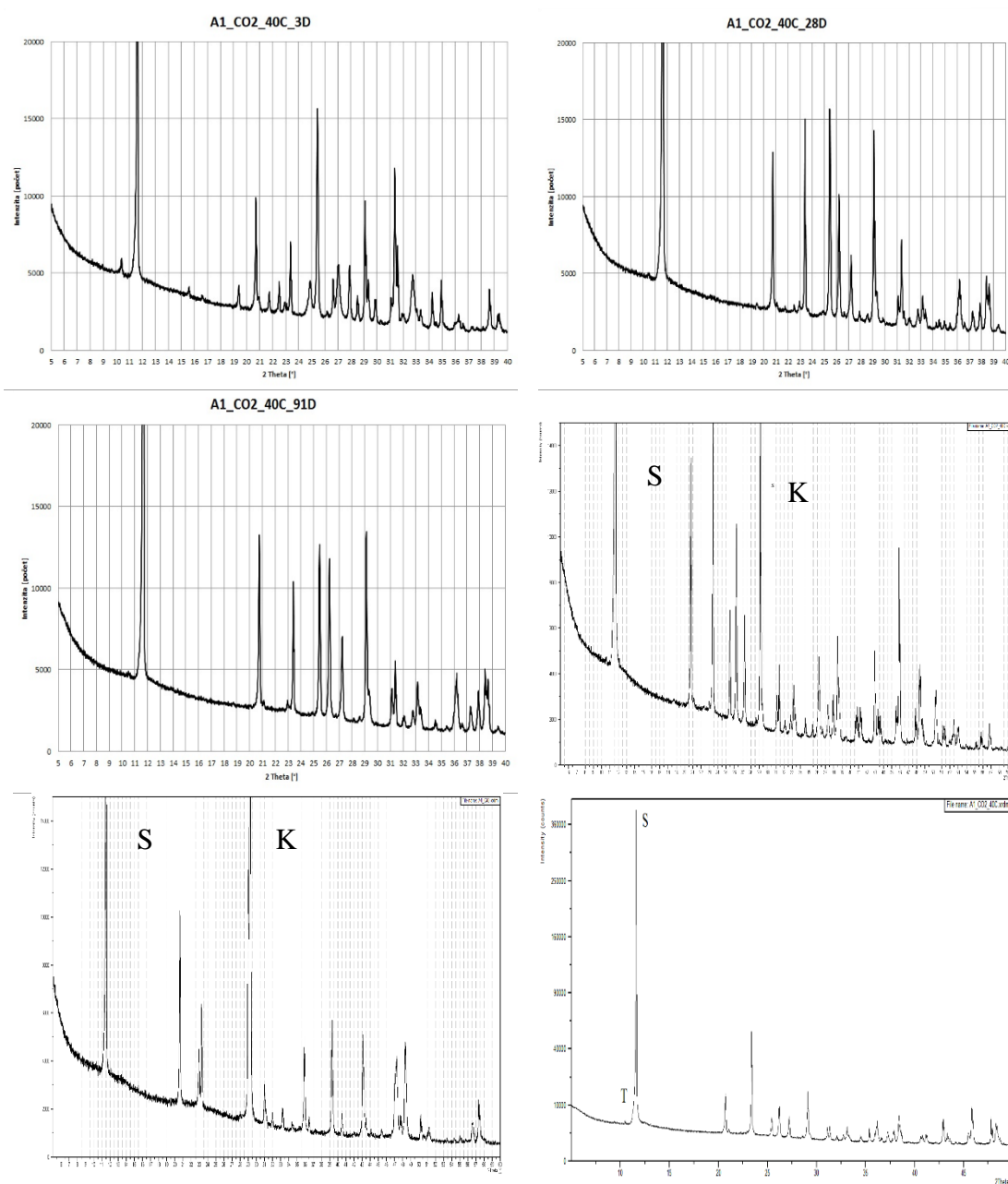
4.3.1 RTG-difrakční analýza

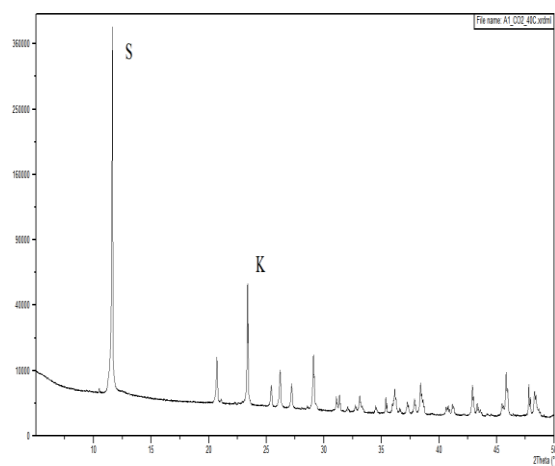
Rentgenogramy vzorku A1 exponovaného v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 10 až 13.



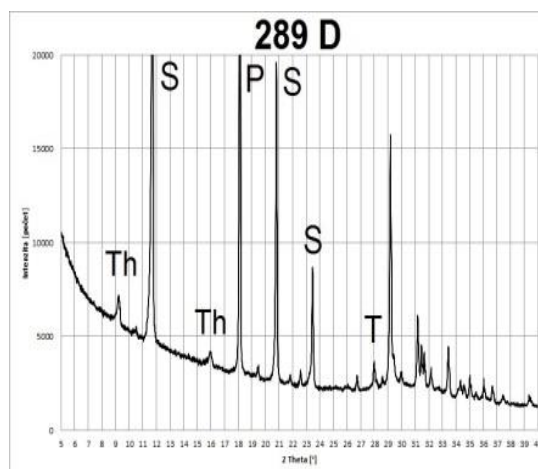
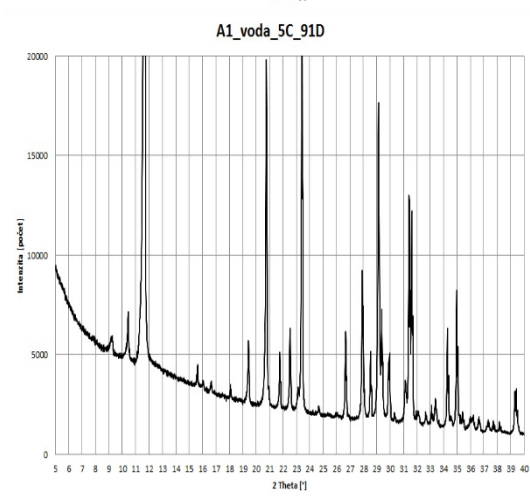
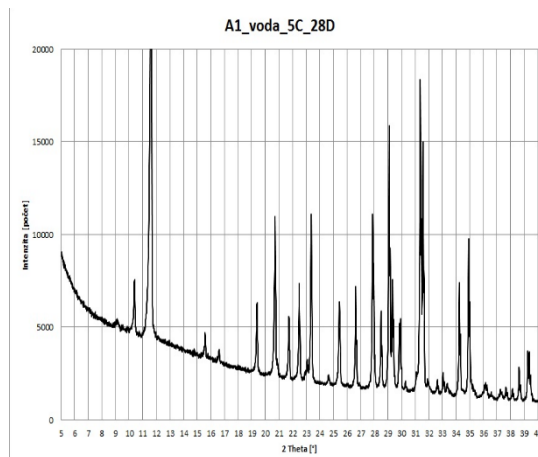
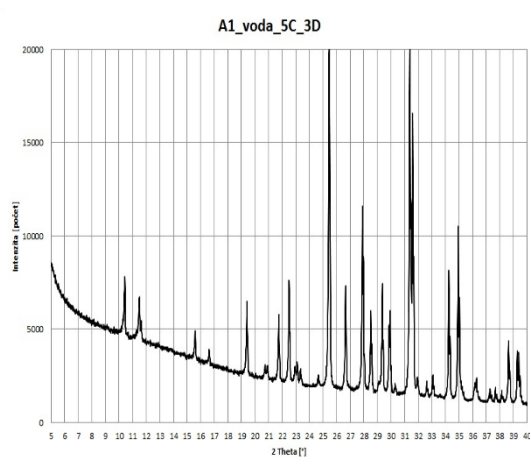


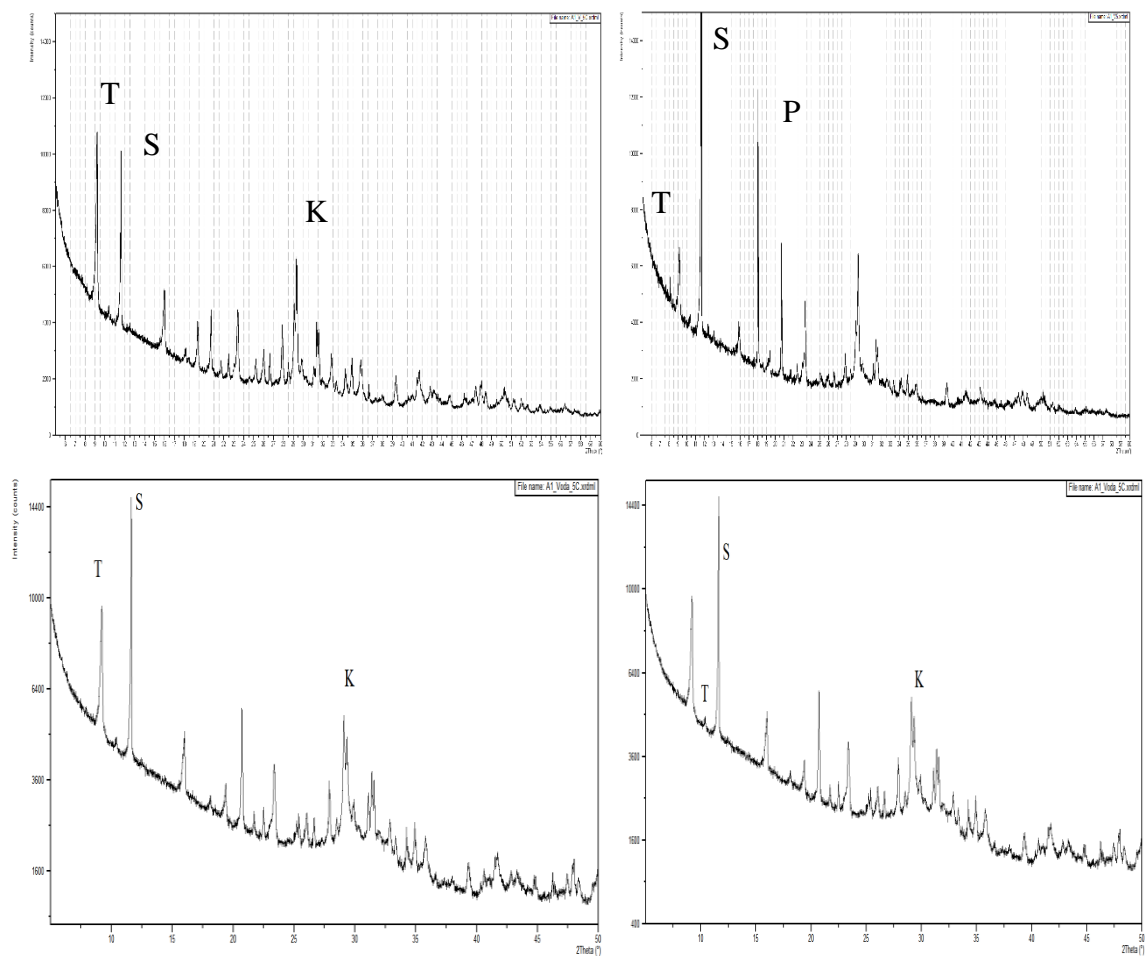
Obrázek 10: Rentgenogramy hydratovaného vzorku Al/CO₂/5 °C



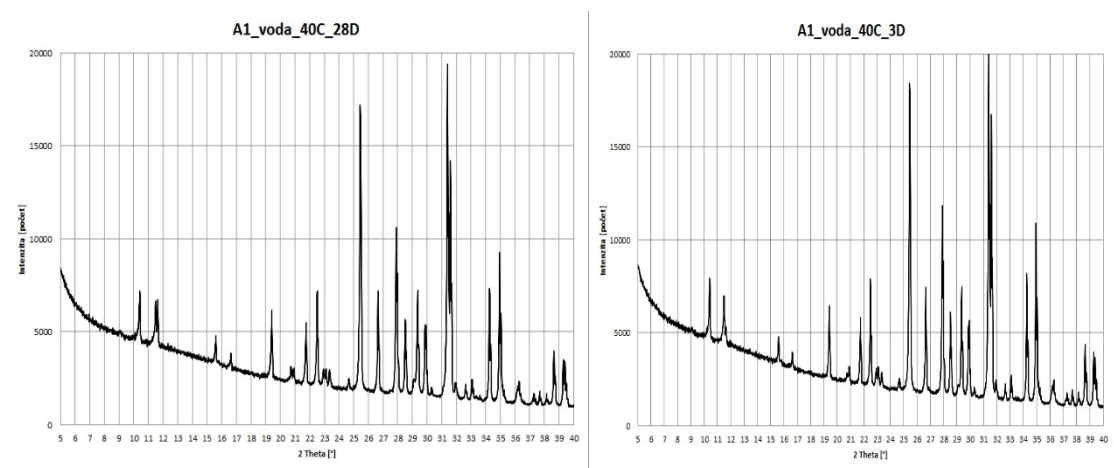


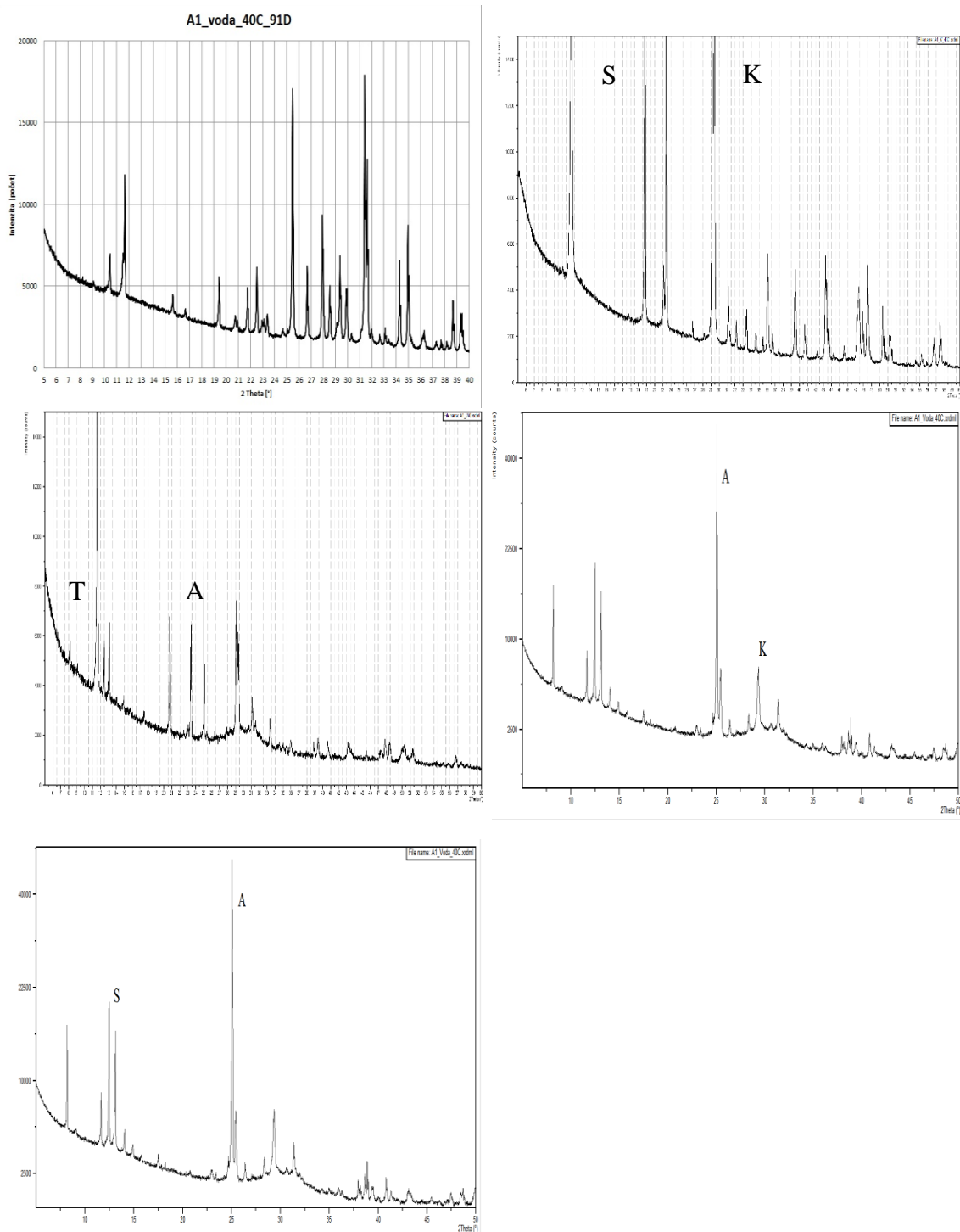
Obrázek 11: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/CO₂/40 °C





Obrázek 12: Rentgenogramy hydratovaného vzorku Al/voda/5 °C





Obrázek 13: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/voda/40 °C

Prostředí CO₂/5 °C

V daném prostředí došlo k velmi rychlému rozkladu ternesitu, není vyloučeno že vlivem působení kyseliny uhličitě, ve které je tato expozice realizována. Současně bylo zřejmé i snižování obsahu anhydritu II a postupný vznik sádrovce, nejprve z hydratace anhydritu a posléze i z rozkladu ternesitu. Vedle sádrovce se z ternesitu postupně vyděloval i portlandit, prakticky ihned přecházející na kalcit. Tvorba thaumasitu pozorována byla v zanedbatelné míře znatelná až od cca 700 dnů expozice.

Prostředí CO₂/40 °C

Rozklad ternesitu probíhal v tomto prostředí vlivem zvýšené teploty ještě rychleji než v předchozím. Úměrně rozkladu ternesitu docházelo k vydělování sádrovce a portlanditu, bezprostředně přecházejícího na uhličitany vápenaté, nejprve v modifikaci vateritu, poté aragonitu a kalcitu. Na rozdíl od poměrů ve výše uvedeném chladném prostředí probíhala přeměna anhydritu na sádrovec vlivem zvýšené teploty, a tudíž jeho nižší rozpustnosti jen velmi pozvolna. Thaumasit po celé sledované období nalezen nebyl.

Prostředí voda/5 °C

Hlavním, a prakticky jediným procesem v tomto prostředí byla během prvních tří měsíců expozice rychlá přeměna anhydritu II na sádrovec.

Teprve po uplynutí této doby začal být znatelný pozvolný rozklad ternesitu, doprovázený postupnou tvorbou portlanditu, který se výrazně zrychlil až mezi čtvrtým a pátým měsícem uložení. Tvorba počátečního množství thaumasitu byla v tomto prostředí pozorována již poměrně záhy, jeho další nárůst však byl spíše problematický až do cca 10 měsíců uložení, následně byl identifikovatelný již v dostatečném množství.

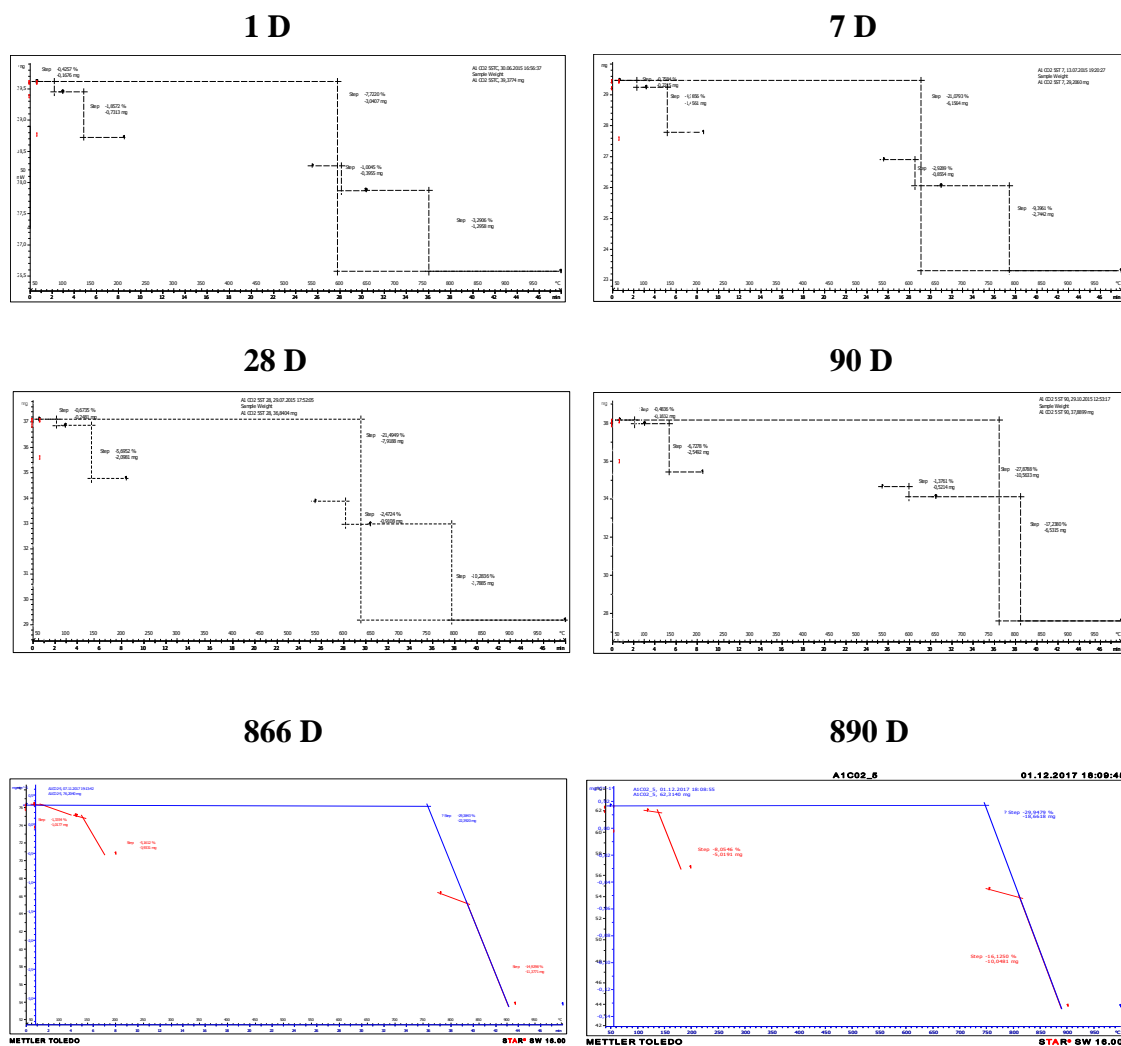
Prostředí voda/40 °C

V daném prostředí uložení byla vlivem zvýšené teploty a patrně též absence katalytického působení kyseliny uhličitě pozorována jen mimořádně nízká míra přeměny anhydritu II na sádrovec.

Rovněž rozklad ternesitu nastával jen velmi pozvolna, srovnatelně s rychlostí jeho rozkladu v předešlém způsobu expozice. Tvorba thaumasitu nebyla v tomto prostředí prakticky pozorovatelná.

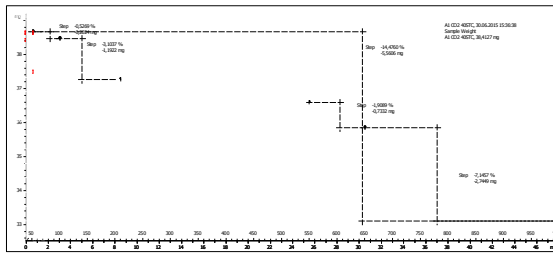
4.3.2 Termická analýza

Termogramy hydratovaných vzorků ternesitového slínku A1 jsou uvedeny na obr. 14 až 17.

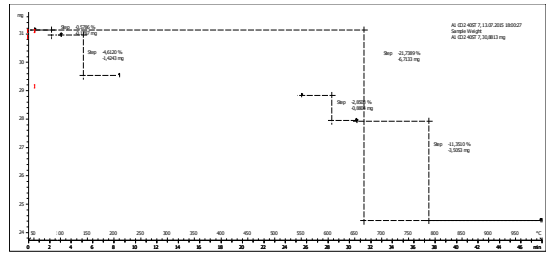


Obrázek 14: Termogramy hydratovaného vzorku A1/CO₂/5 °C

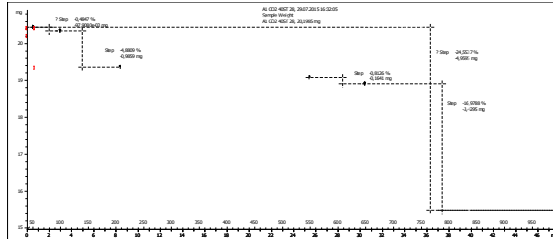
1 D



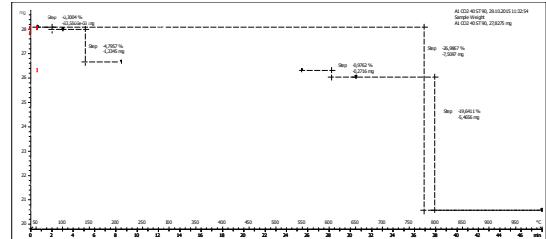
7 D



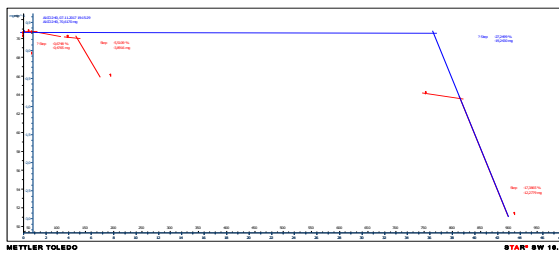
28 D



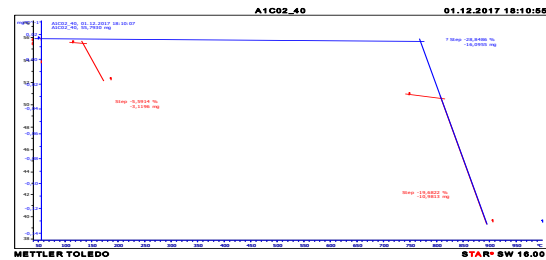
90 D



866 D

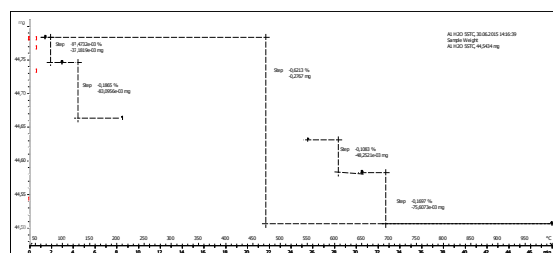


890 D

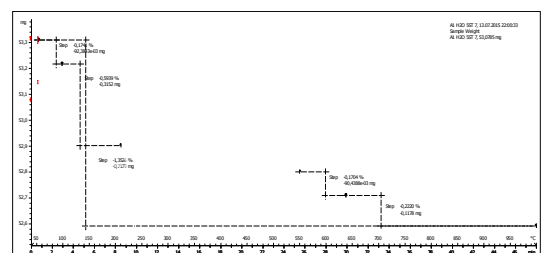


Obrázek 15: Termogramy hydratovaného vzorku Al/CO₂/40 °C

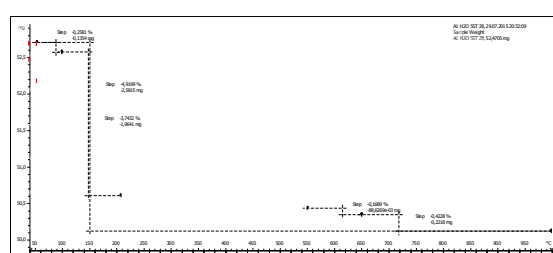
1 D



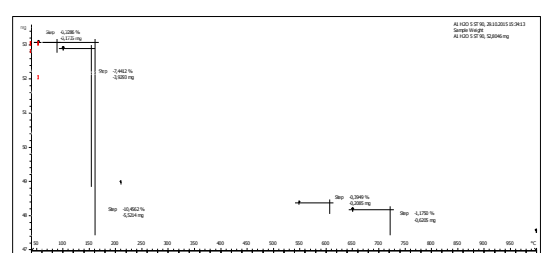
7 D



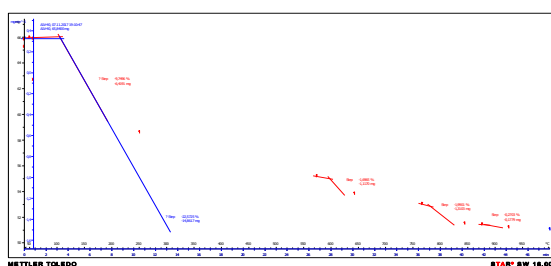
28 D



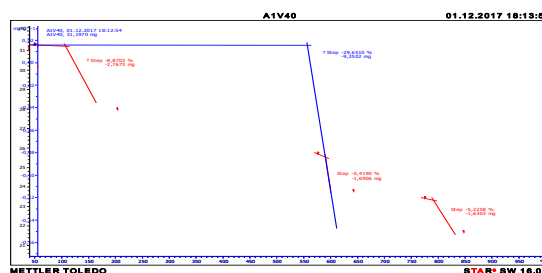
90 D



866 D



890 D



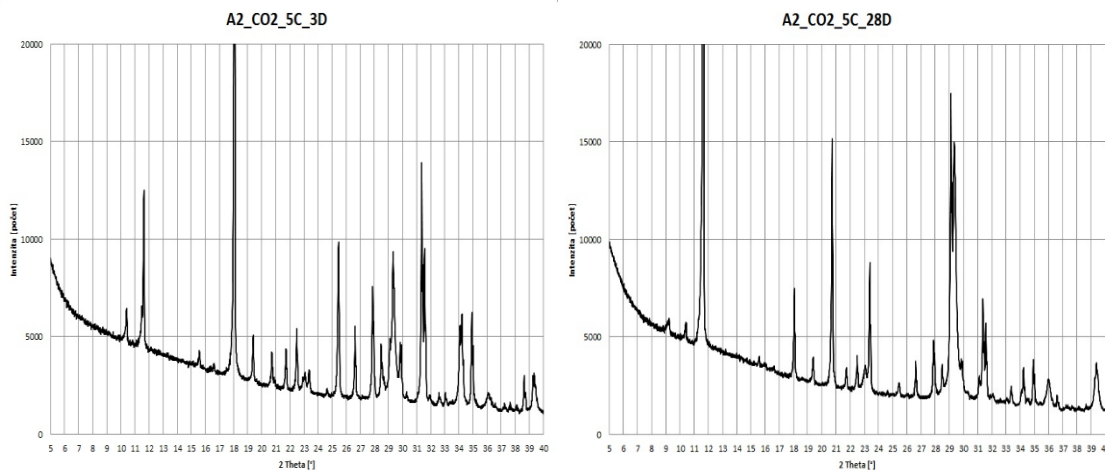
Obrázek 17: Termogramy hydratovaného vzorku A1/voda/40 °C

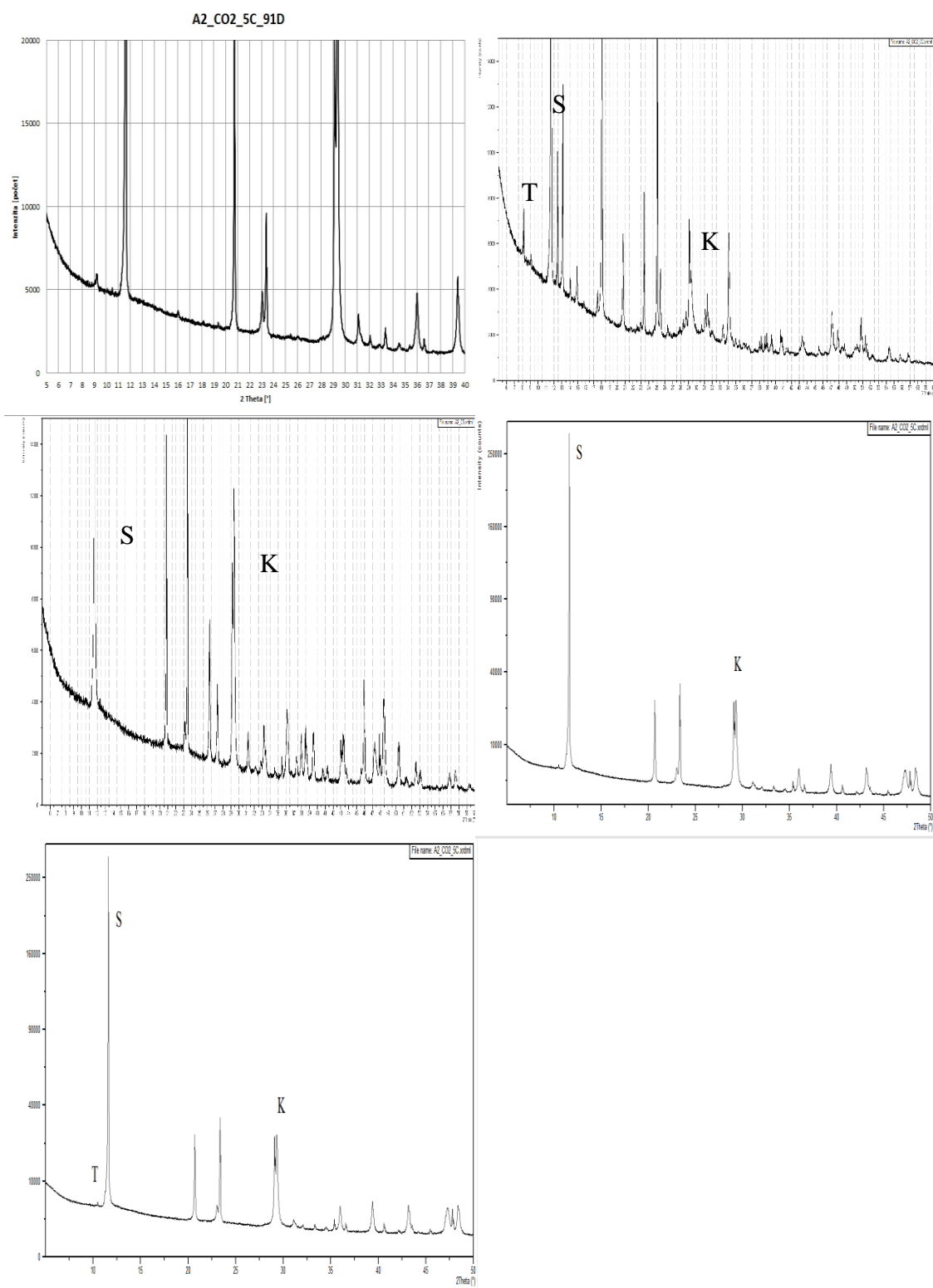
Z vyhodnocení termogramů je patrné, že fázové složení, ve shodě s průběhem termogramů, je vázáno na zvolené prostředí uložení. V obou prostředích nasycené kyseliny uhličitě byl patrný zvýšený obsah CaCO_3 , event. Ca(OH)_2 , vyjádřeného jako ΣCaO , než v prostředí vodním. Tato skutečnost souhlasí s vysokou rychlostí rozkladu ternesitu, která byla ve shodě s obsahem ΣCaO nejvyšší v prostředí $\text{CO}_2/40^\circ\text{C}$. Termogramy současně potvrdily i rychlost přeměny anhydritu II na sádrovec, která byla v prostředí kyseliny uhličitě podstatně vyšší než v prostředí vodním. Současně v obou prostředích byla tato rychlost nižší při teplotě 40°C , neboť s rostoucí teplotou se snižuje již tak velmi špatná rozpustnost anhydritu II.

4.4 Fázové složení vzorku A2

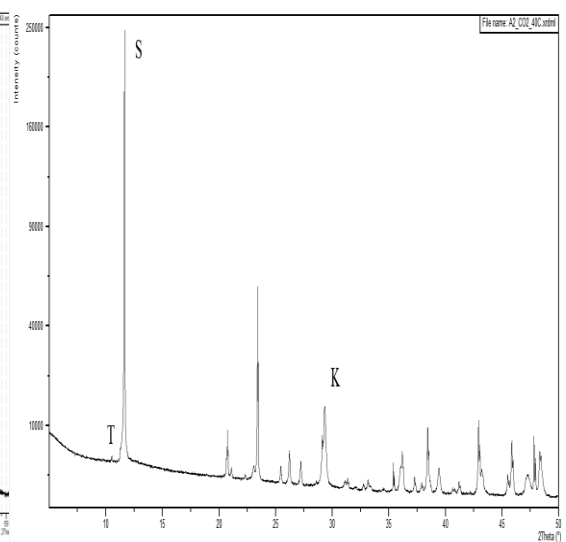
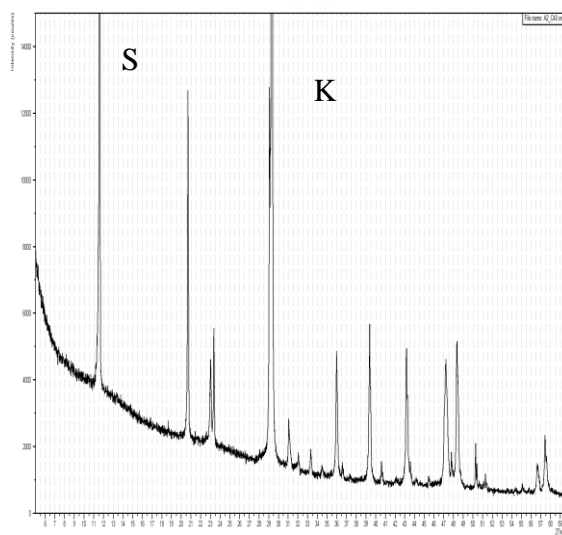
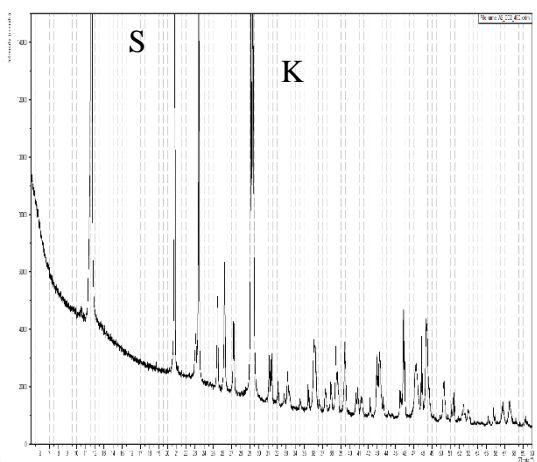
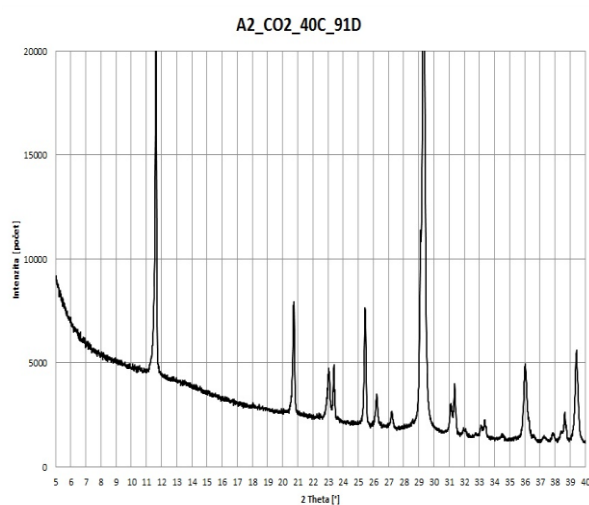
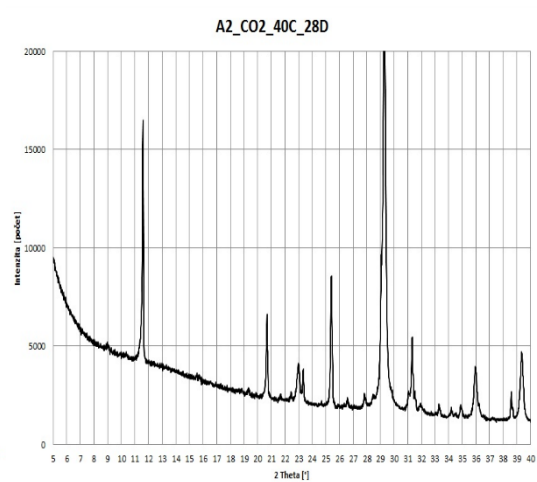
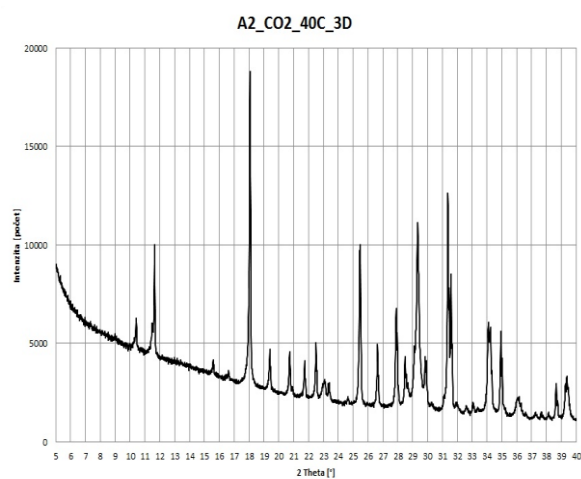
4.4.1 RTG-difrakční analýza

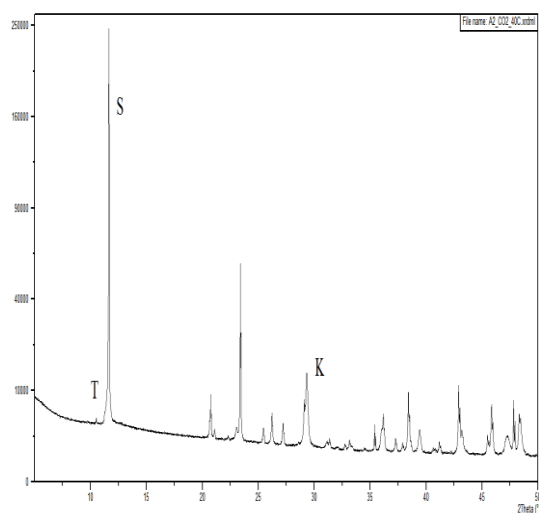
Rentgenogramy vzorku A2 exponovaného v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 18 až 21.



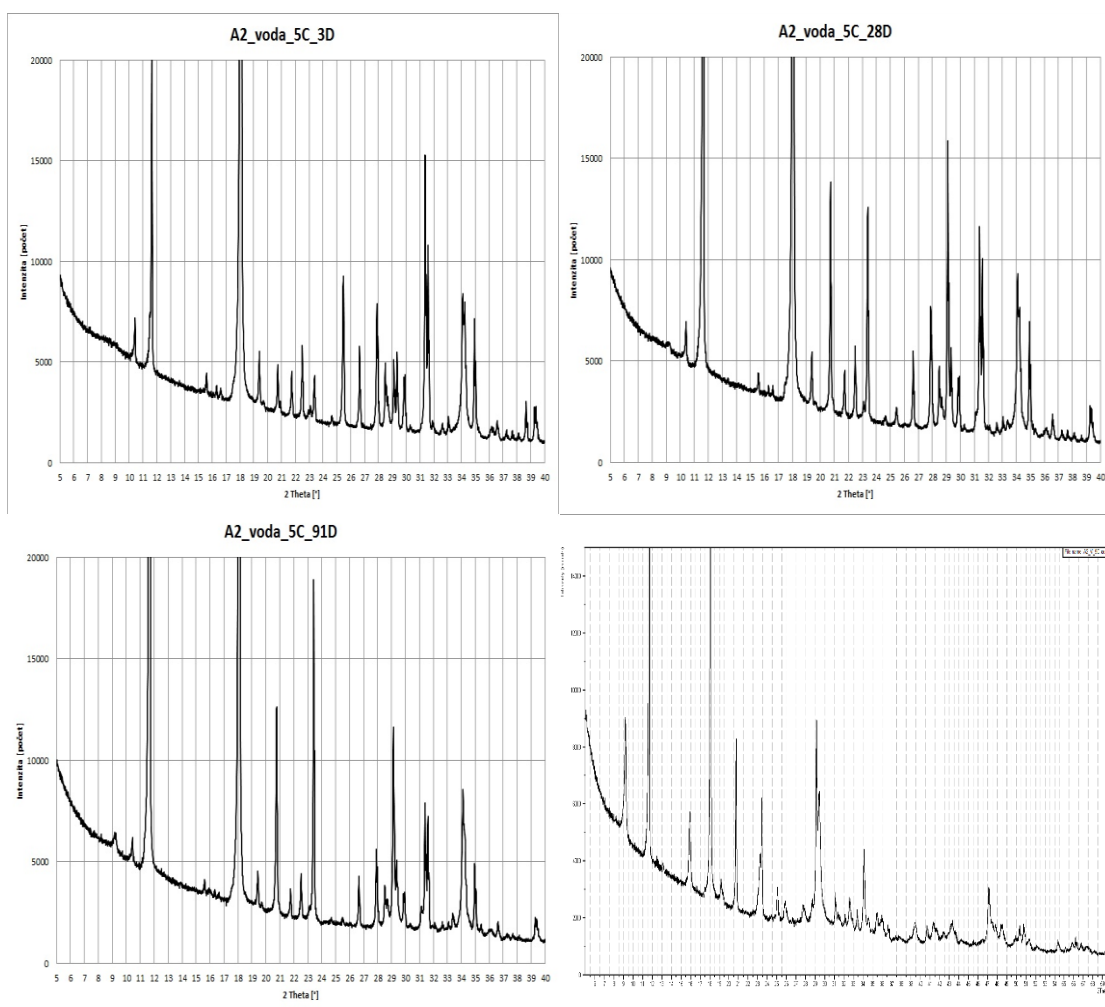


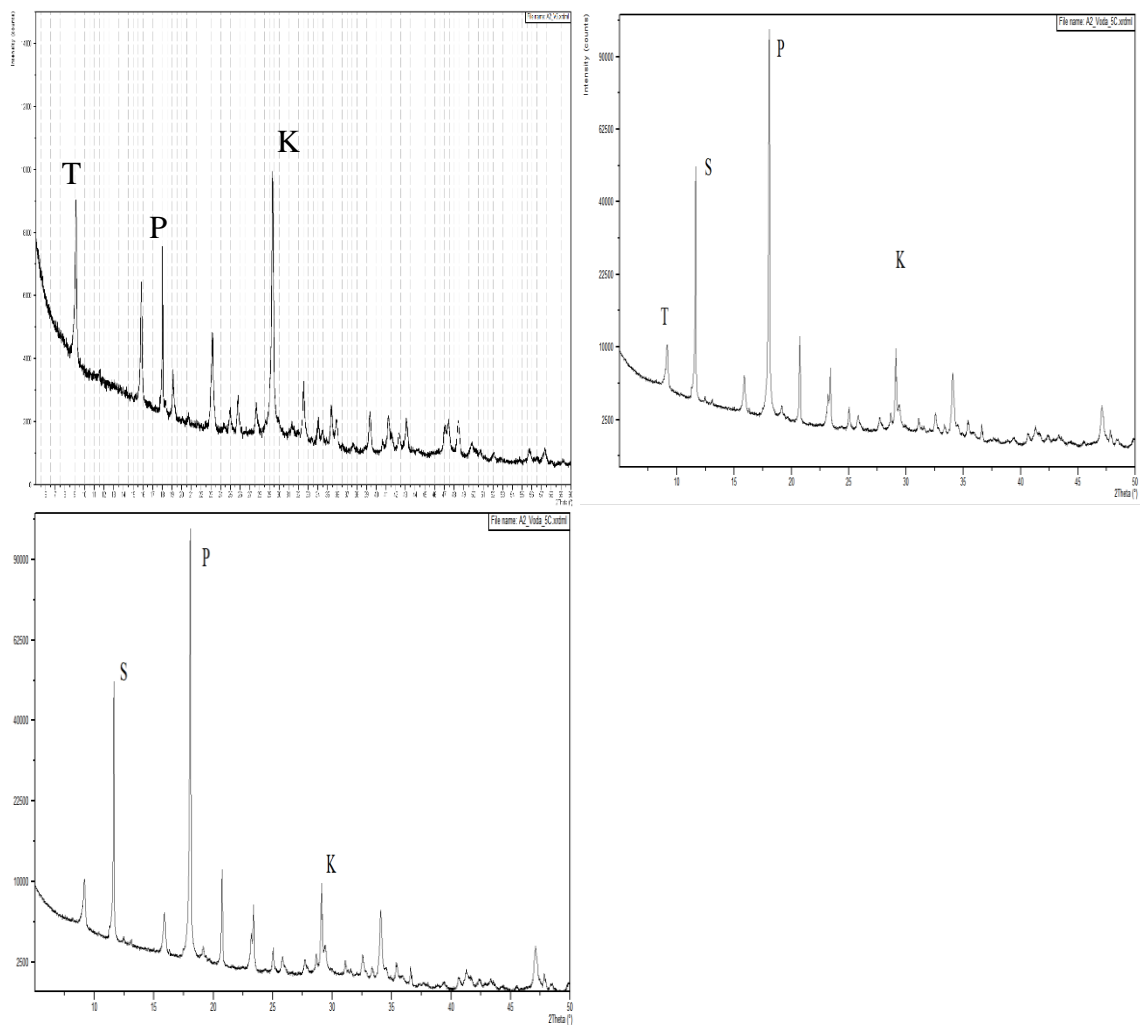
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/CO₂/5 °C



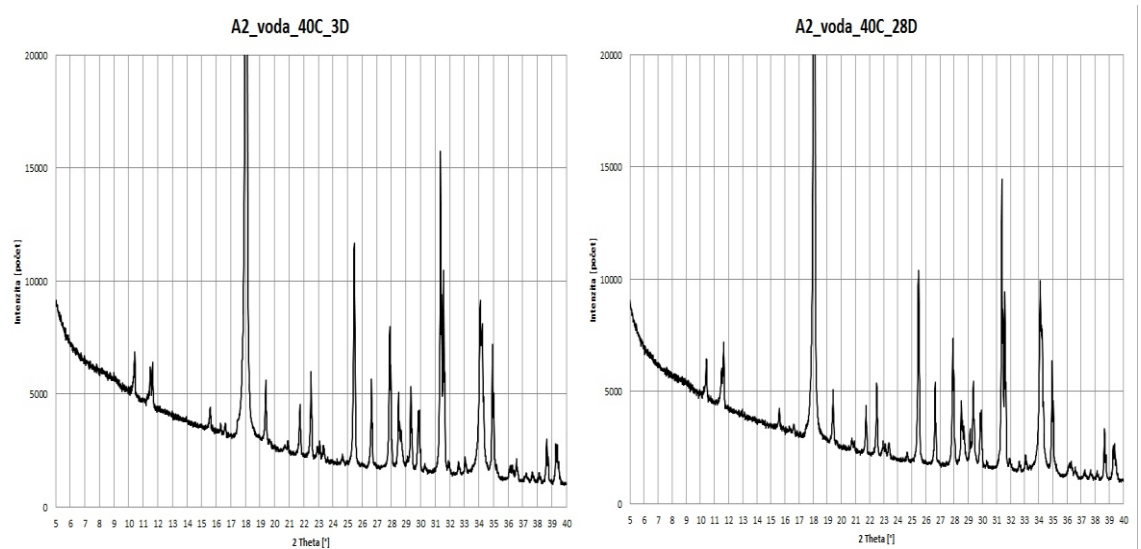


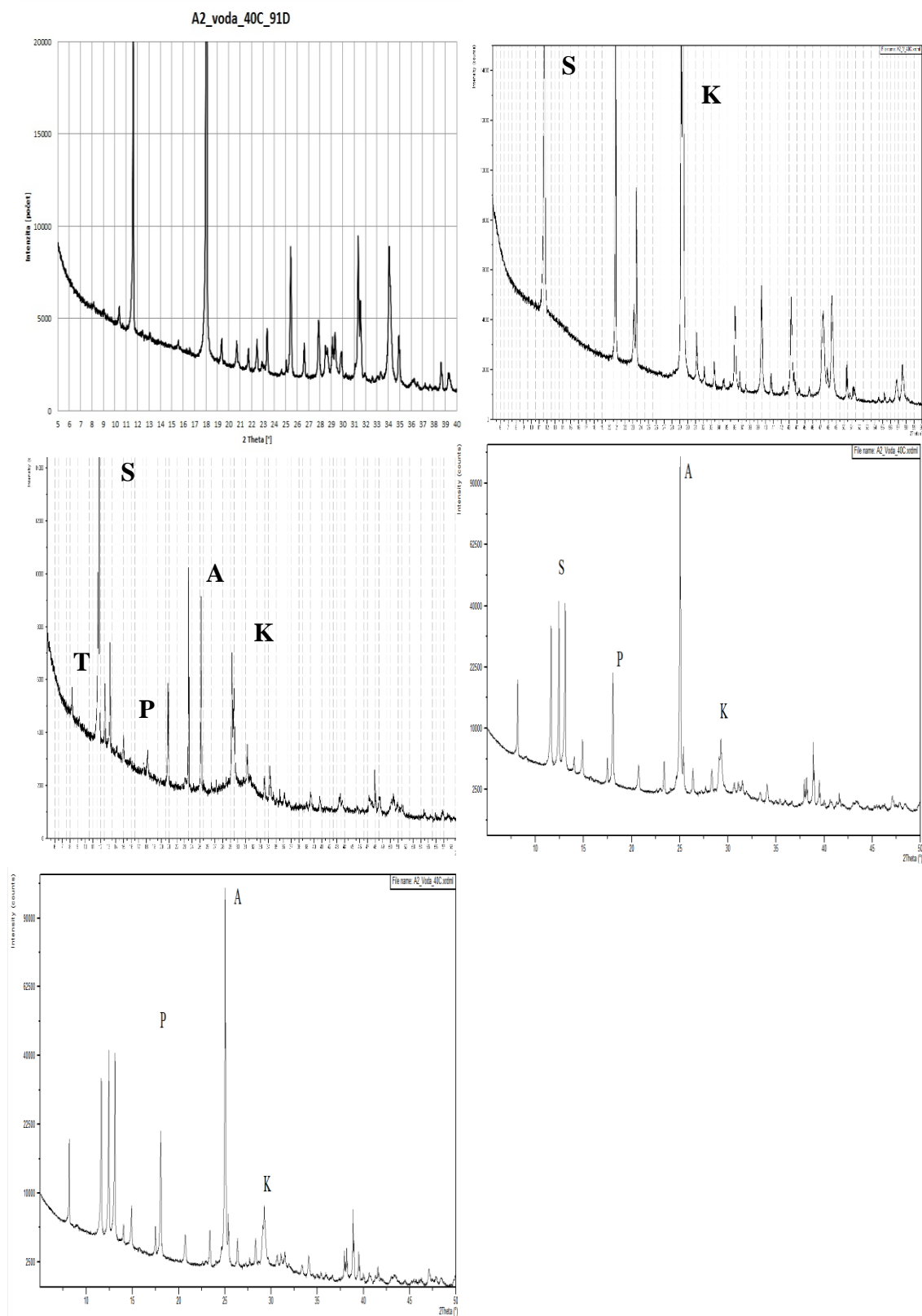
Obrázek 19: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/CO₂/40 °C





Obrázek 20: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/voda/5 °C





Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/voda/40 °C

Prostředí CO₂/5 °C

Stejně jako u předchozího vzorku A1 došlo i zde k velmi rychlému rozkladu ternesitu a velice rychlé přeměně anhydritu II na sádrovec, jehož obsah postupně vzrůstal i po prakticky ukončeném zreagování anhydritu. Toto pozorování lze spojit s rozkladem ternesitu, ze kterého se sádrovec v daném prostředí vyděluje. Volné vápno, obsažené v tomto ternesitovém slínku, se bezprostředně po rozmíchání s vodou přeměnilo na portlandit, a tento v prostředí nasycené kyseliny uhličitě přešel záhy na kalcit. Obsah kalcitu vzrůstal v souvislosti s rozkladem ternesitu i nadále. Při dlouhodobém uložení byl vedle zmíněných fází ojediněle identifikován marginální podíl thaumasitu.

Prostředí CO₂/40 °C

Dokonalý rozklad ternesitu byl v tomto prostředí pozorován již mezi dvěma a třemi měsíci hydratace, tj. ještě dříve než při uložení v prostředí CO₂/5 °C. V důsledku zvýšené teploty byla naopak velmi pozvolná přeměna těžce rozpustného anhydritu na sádrovec, přičemž obsah tohoto minerálu se s dobou uložení postupně zvyšoval i jako důsledek rozkladu ternesitu. Ve vzorku identifikovaný kalcit vzniknul v raném stádiu hydratace karbonatací volného vápna z ternesitového slínku, později rozkladem ternesitu, a to přes rané modifikace uhličitanu vápenatého, tj. vaterit a aragonit. Přítomnost thaumasitu nebyla ani při dlouhodobé expozici v tomto prostředí zaznamenána.

Prostředí voda/5 °C

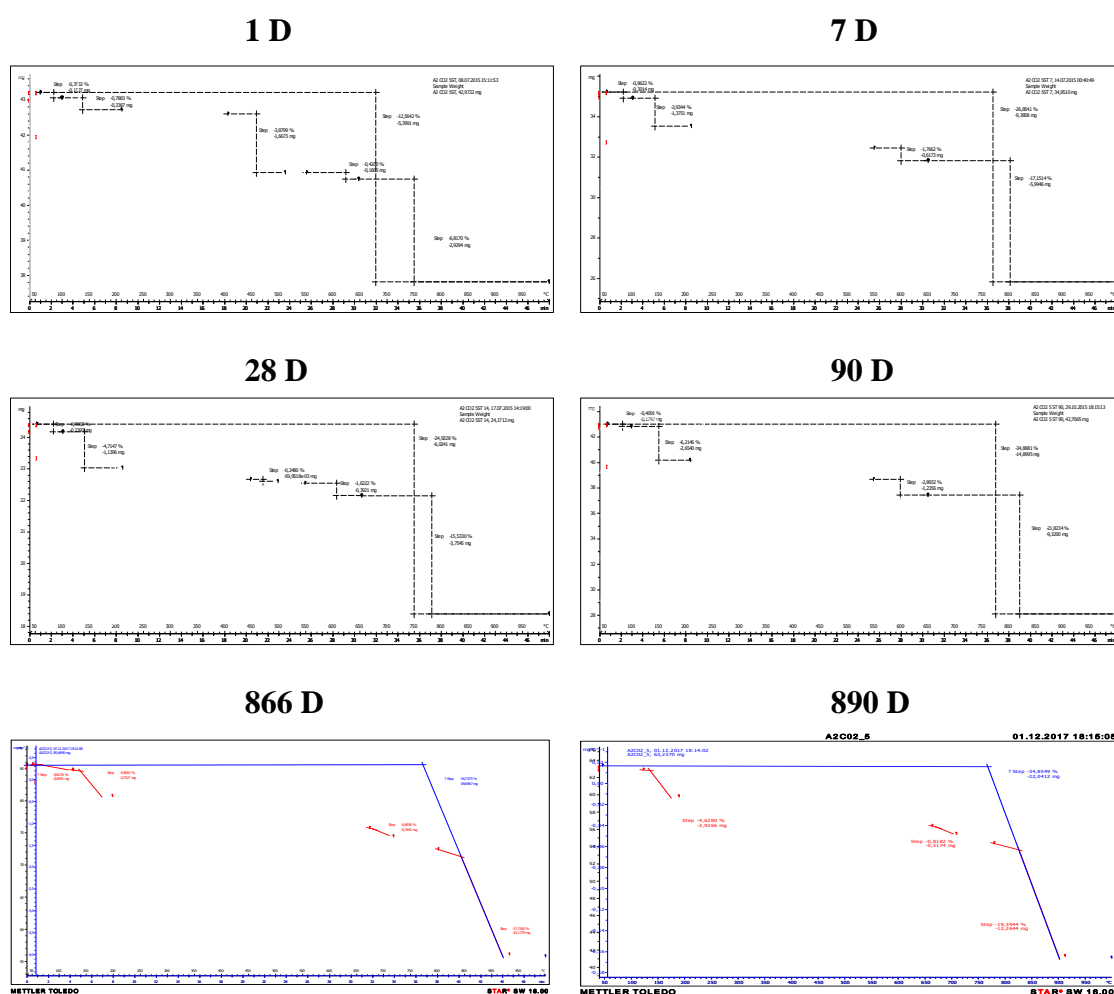
V raném hydratačním stádiu došlo u tohoto vzorku pouze k náhlé přeměně volného vápna na portlandit a k poměrně velmi rychlé přeměně anhydritu na sádrovec. Rozklad ternesitu byl velice pozvolný, prakticky úplný rozklad této fáze byl pozorován až kolem pátého měsíce uložení. Již kolem 28 dnů hydratace byl ve vzorku dobře identifikovatelný thaumasit, jehož obsah zvolna vzrůstal do cca 5. měsíce uložení, kdy došlo k podstatnému zvýšení obsahu thaumasitu s navazujícím snížením obsahu sádrovce a portlanditu.

Prostředí voda/40 °C

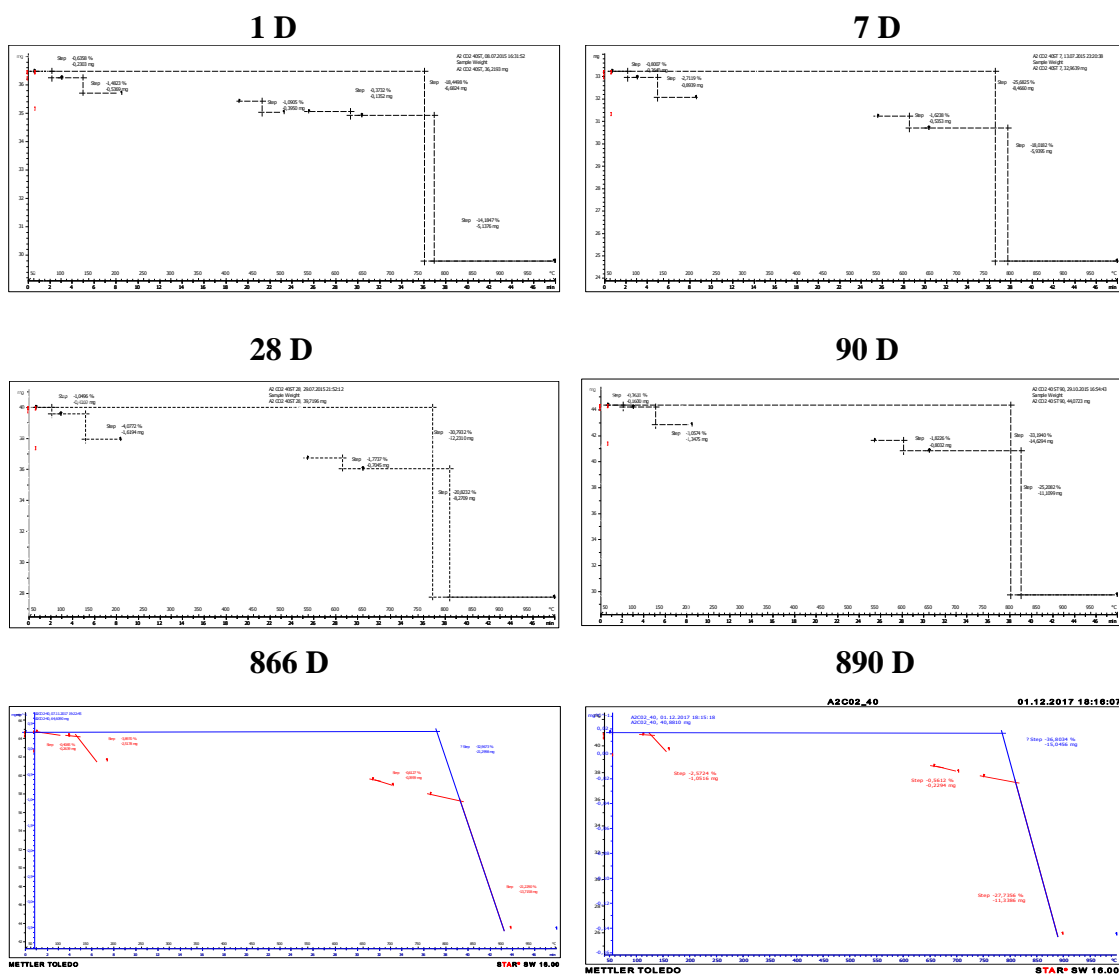
Stejně jako u vzorku A1 byl i u tohoto vzorku rozklad ternesitu podstatně pomalejší než při expozici v obou prostředích kyseliny uhličité a současně rychlejší než v prostředí voda/5 °C. V důsledku zvýšené teploty byla přeměna anhydritu na sádrovec jen velice pozvolná. Obsah portlanditu, resp. z něj vzniklého kalcitu byl po celé sledované období prakticky konstantní, pouze ke konci období nepatrně se snižující v důsledků tvorby nepatrného podílu sporadicky se vyskytujícího thaumasitu.

4.4.2 Termická analýza

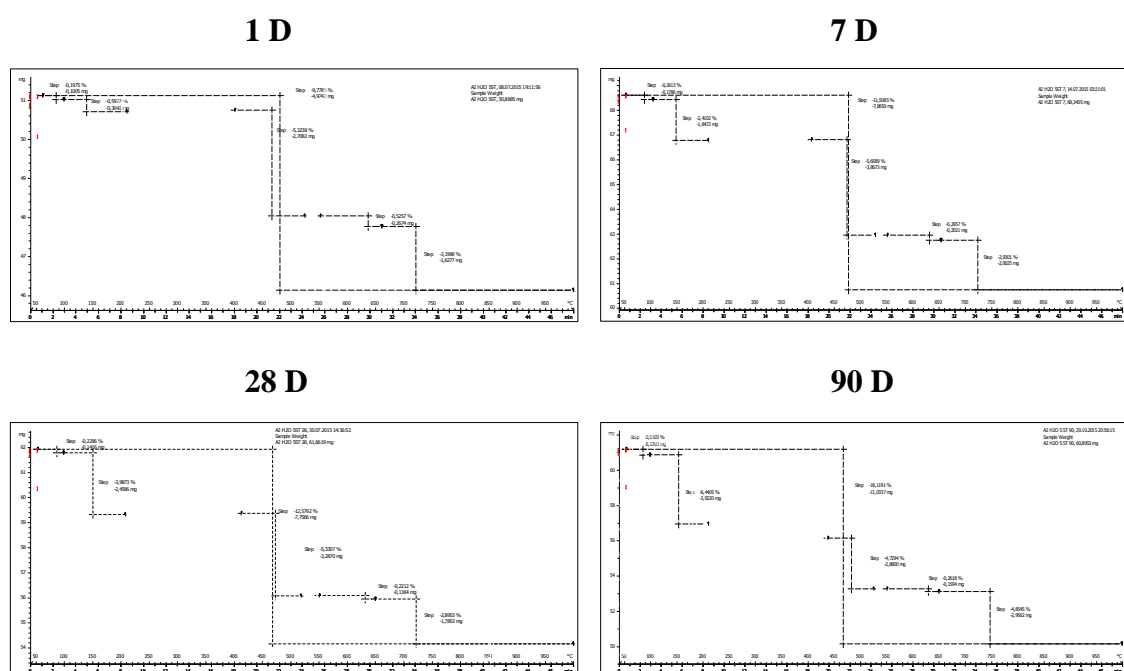
Termogramy hydratovaných vzorků jsou uvedeny na obr. 22 až 25.



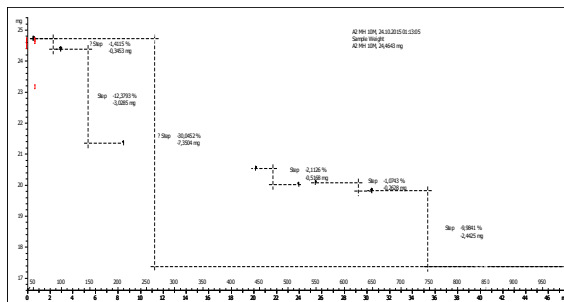
Obrázek 22: Termogramy hydratovaného vzorku A2/CO₂/5 °C



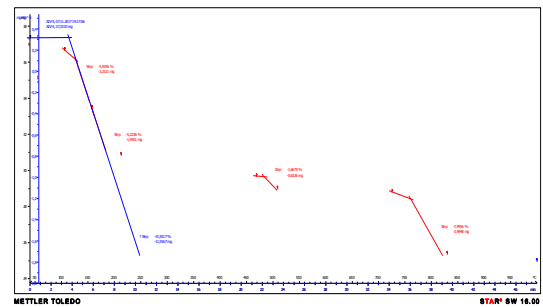
Obrázek 23: Termogramy hydratovaného vzorku A2/CO₂/40 °C



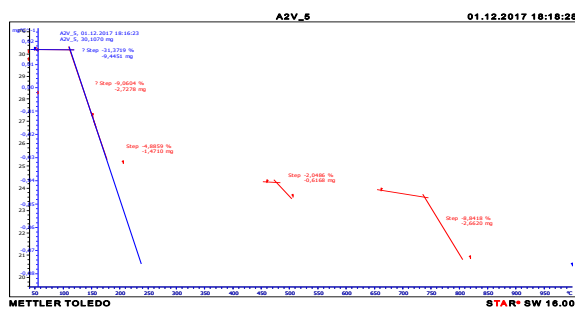
289 D



866 D

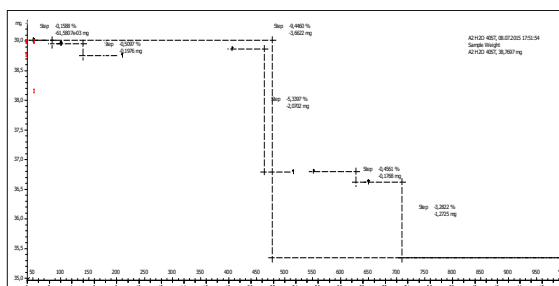


890 D

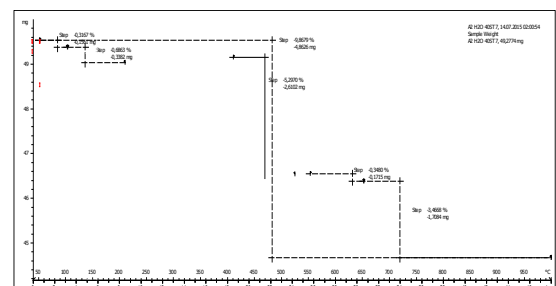


Obrázek 24: Termogramy hydratovaného vzorku A2/voda/5 °C

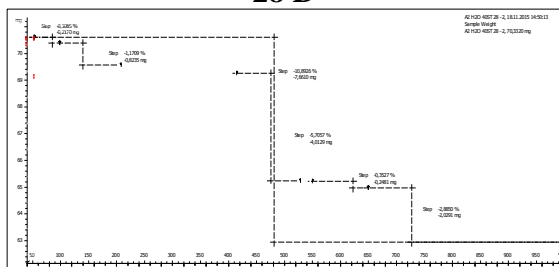
1 D



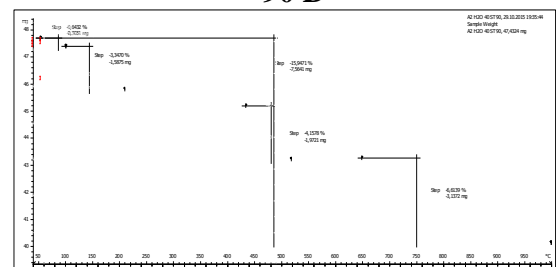
7 D

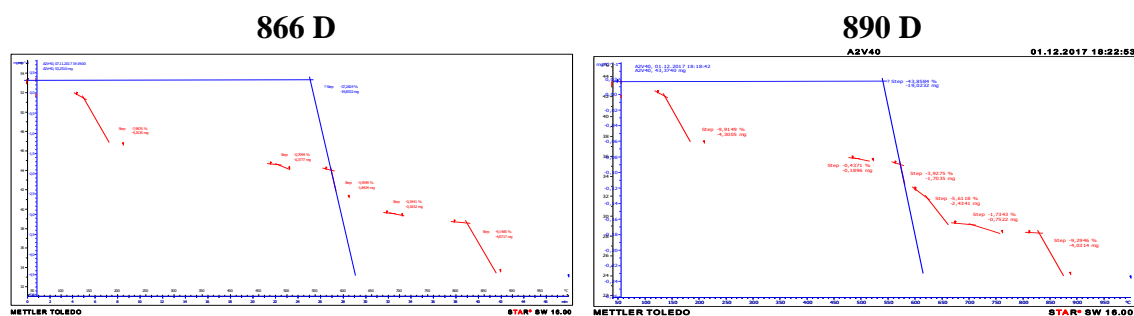


28 D



90 D





Obrázek 25: Termogramy hydratovaného vzorku A2/voda/40 °C

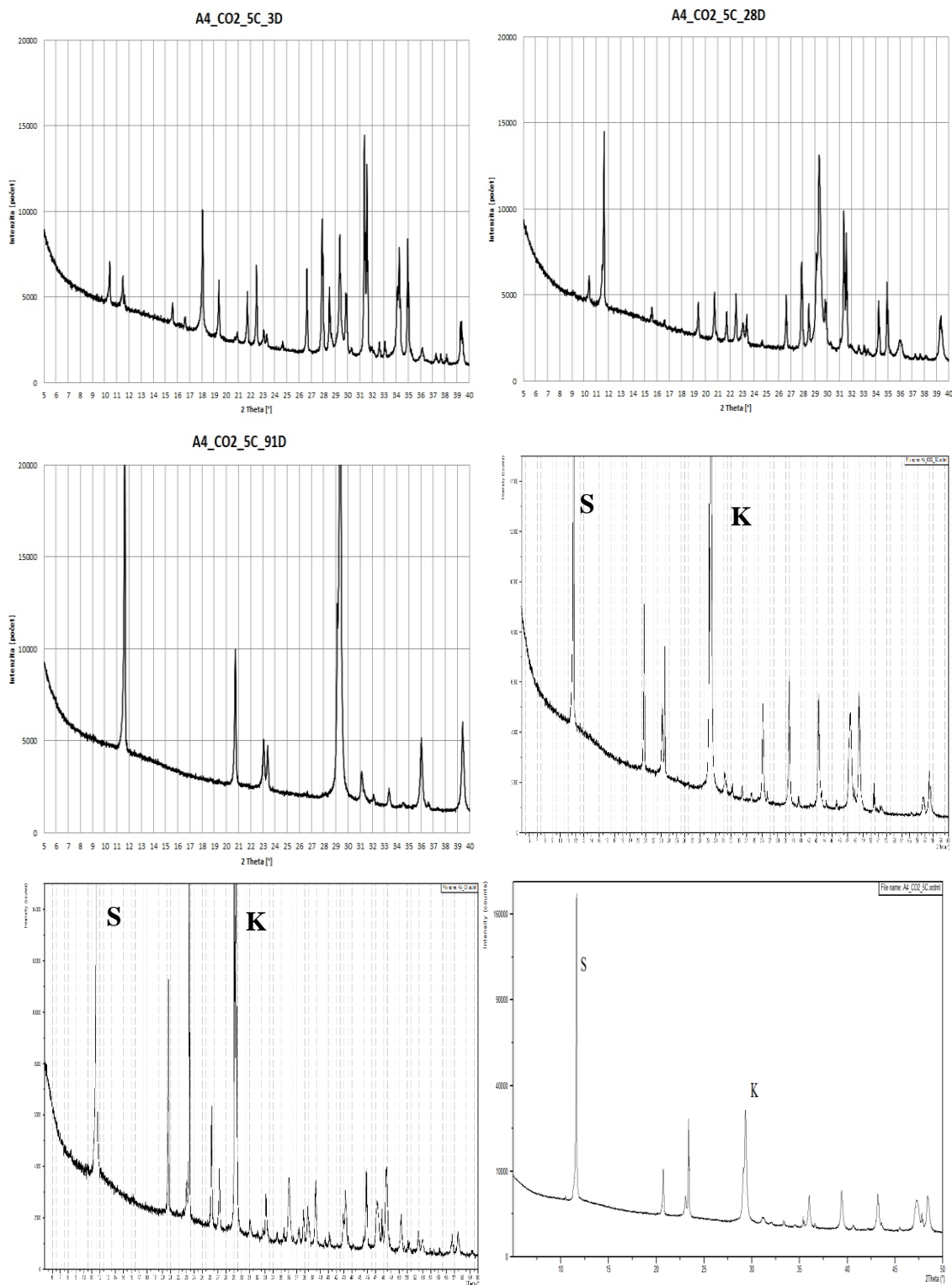
Stejně jako u předchozího vzorku A1 byla i u vzorku A2 z průběhu čáry DT identifikována přítomnost uhličitánů vápenatých v mineralogické podobě kalcitu a jemně krystalických fází vateritu či aragonitu, dále přítomnost sádrovce a thaumasitu. Kromě uvedeného byl zejména ve vzorcích, exponovaných ve vodním prostředí, identifikován hydroxid vápenatý.

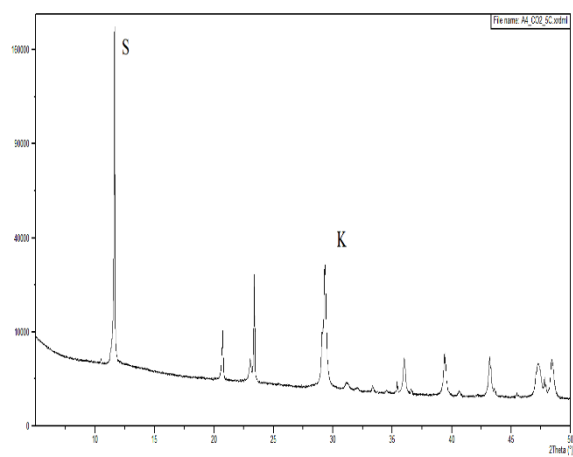
Obsah Ca(OH)_2 , resp. z něj vzniklého CaCO_3 , po převedení na ΣCaO byl ve shodě s výsledky RTG-difrakční analýzy. Jeho nejvyšší hodnota byla zaznamenána u vzorku exponovaného v prostředí $\text{CO}_2/40^\circ\text{C}$ a pouze o málo nižší v prostředí $\text{CO}_2/5^\circ\text{C}$ z důvodu rychlého rozkladu ternesitu. U vzorků exponovaných v obou vodních prostředích oproti tomu byl obsah ΣCaO nízký, neboť rozklad ternesitu zde probíhal velice pozvolna. Na zvoleném prostředí uložení byl dále závislý i obsah sádrovce. Bylo potvrzeno, že v prostředí nasycené kyseliny uhličitě dochází k intenzivnímu rozkladu ternesitu doprovázenému zvyšováním obsahu sádrovce, zvýšená teplota pak výrazně zhoršuje rozpustnost anhydritu, a vede tak ke snížení rychlosti přeměny anhydritu na sádrovec. U vzorku exponovaného v prostředí voda/5 °C bylo možné na základě vyhodnocení čáry DT a TG od doby hydratace 56 dnů identifikovat, a tudíž i kvantifikovat minerál thaumasit, viz dále.

4.5 Fázové složení vzorku A4

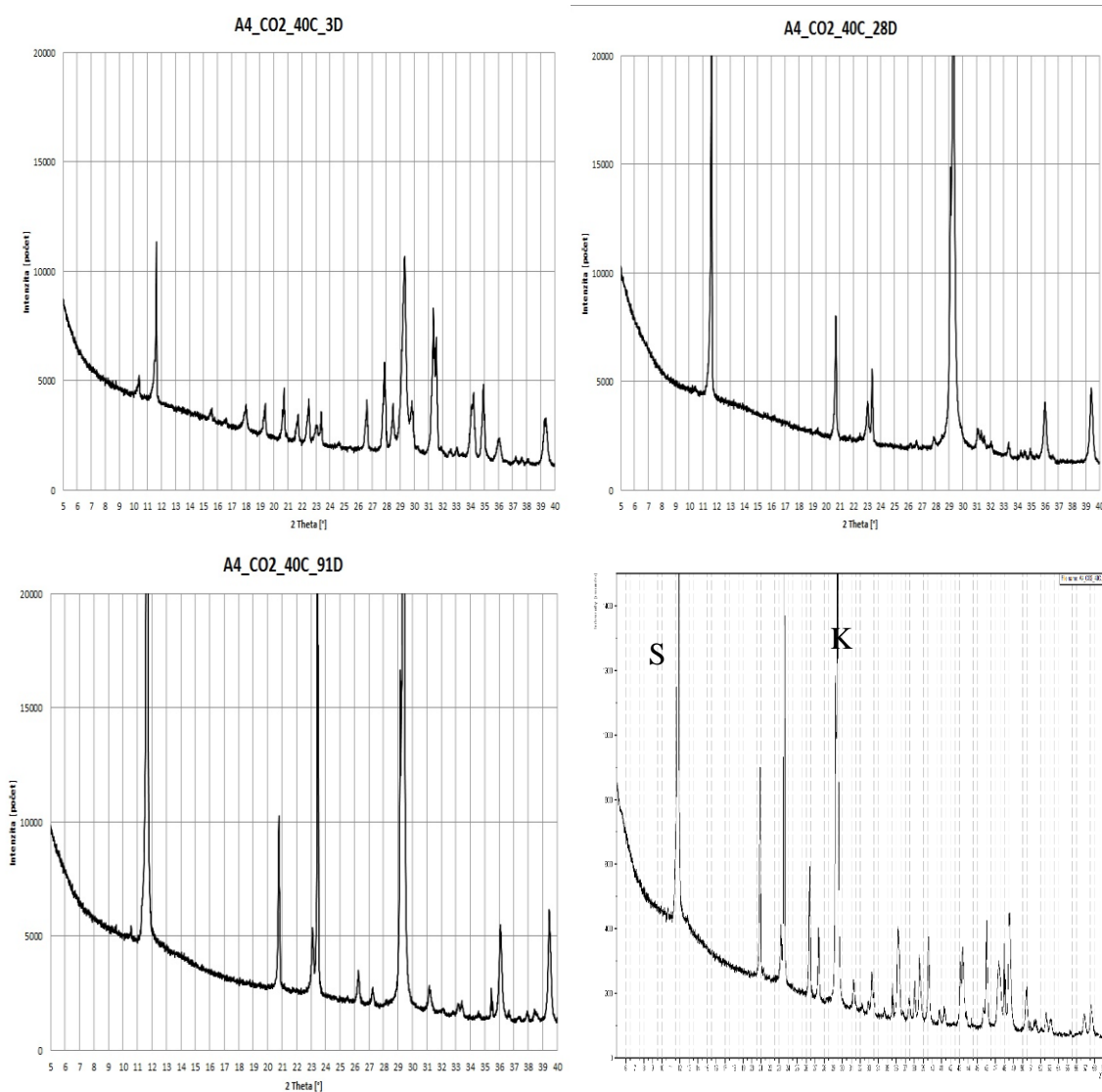
4.5.1 RTG-difrakční analýza

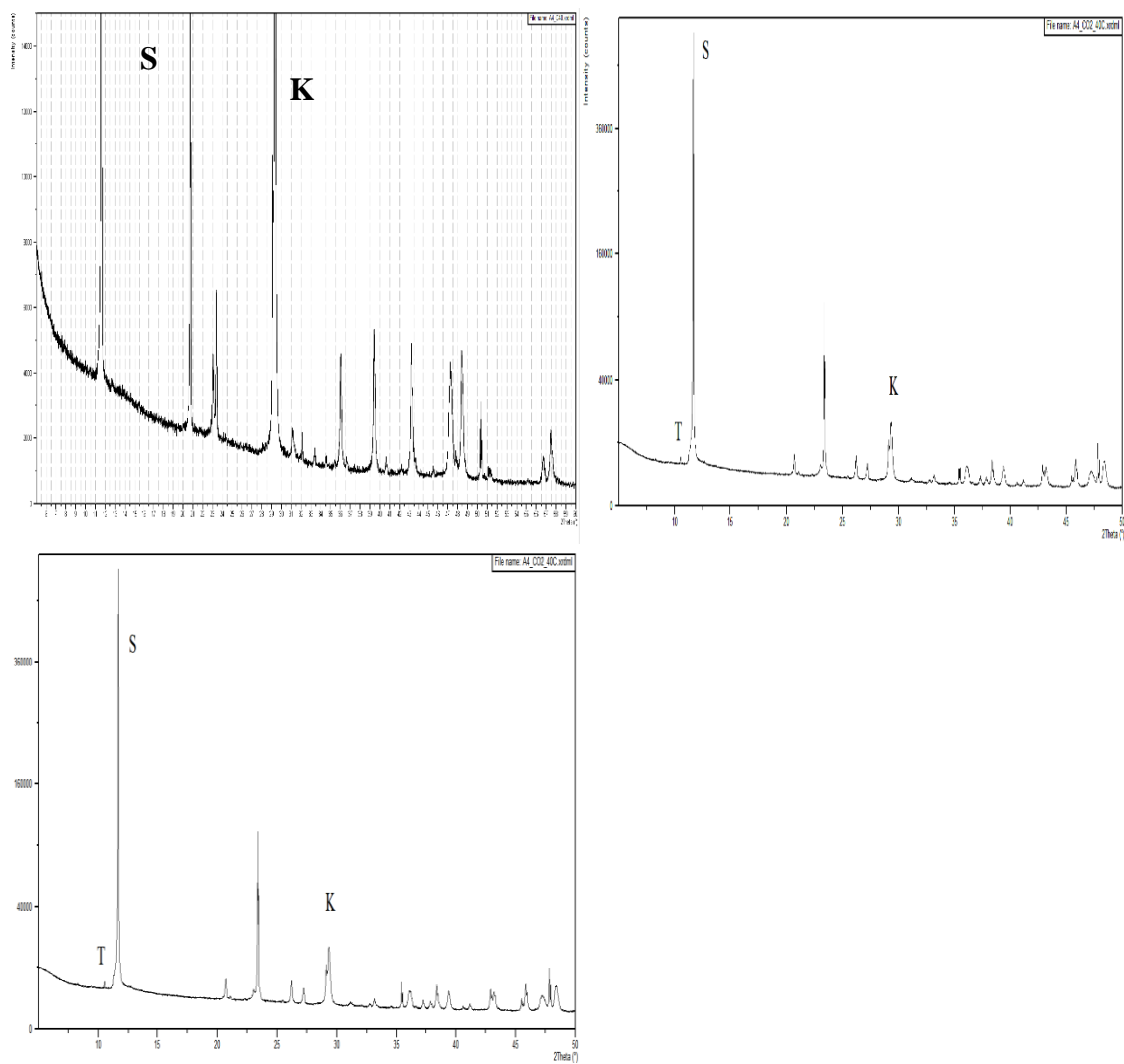
Rentgenogramy vzorku A4 exponovaného v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 26 až 29.



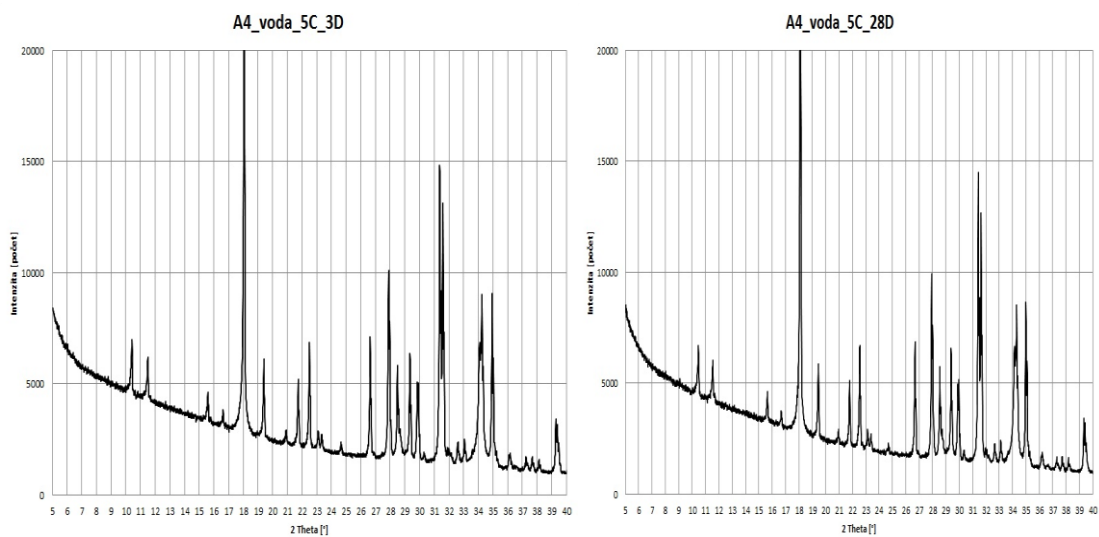


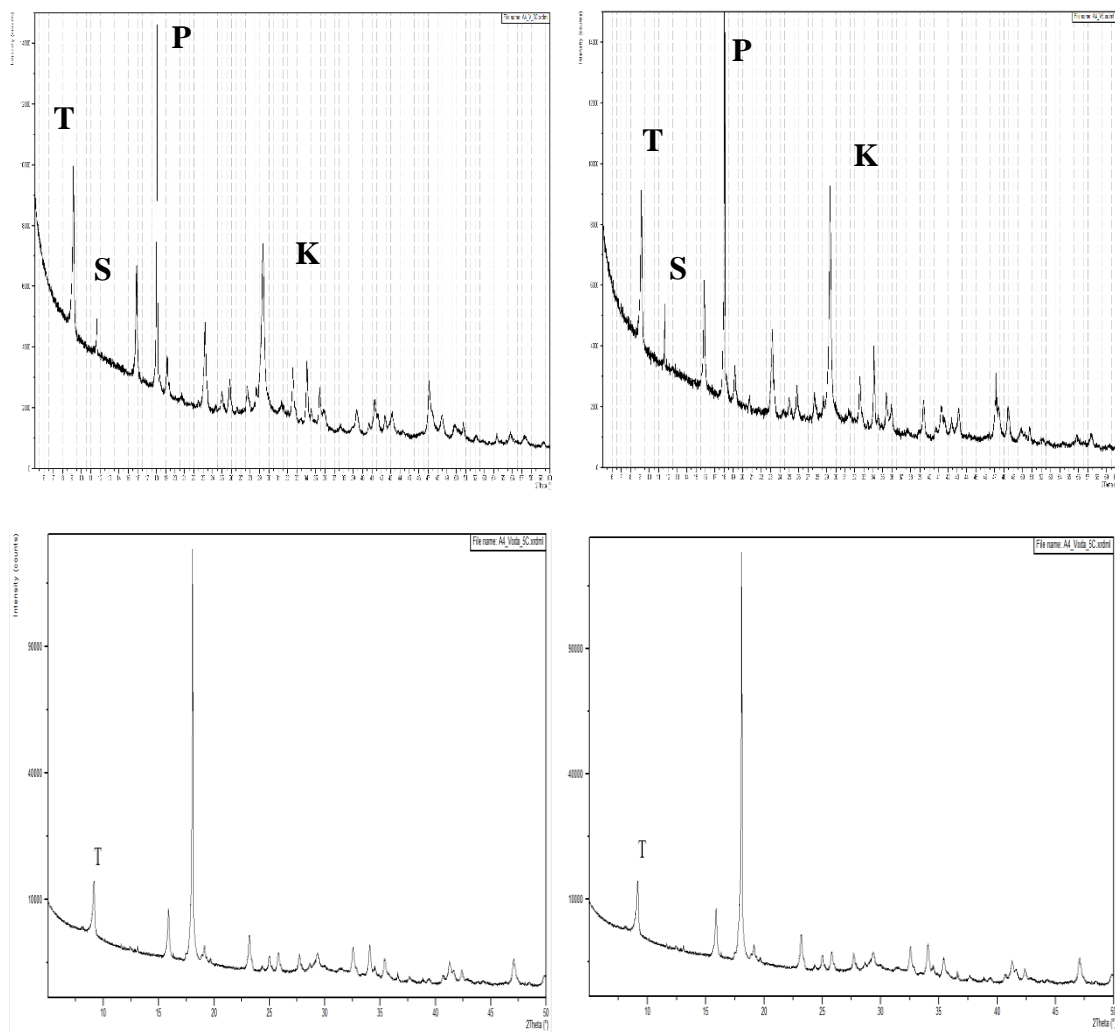
Obrázek 26: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/CO₂/5 °C



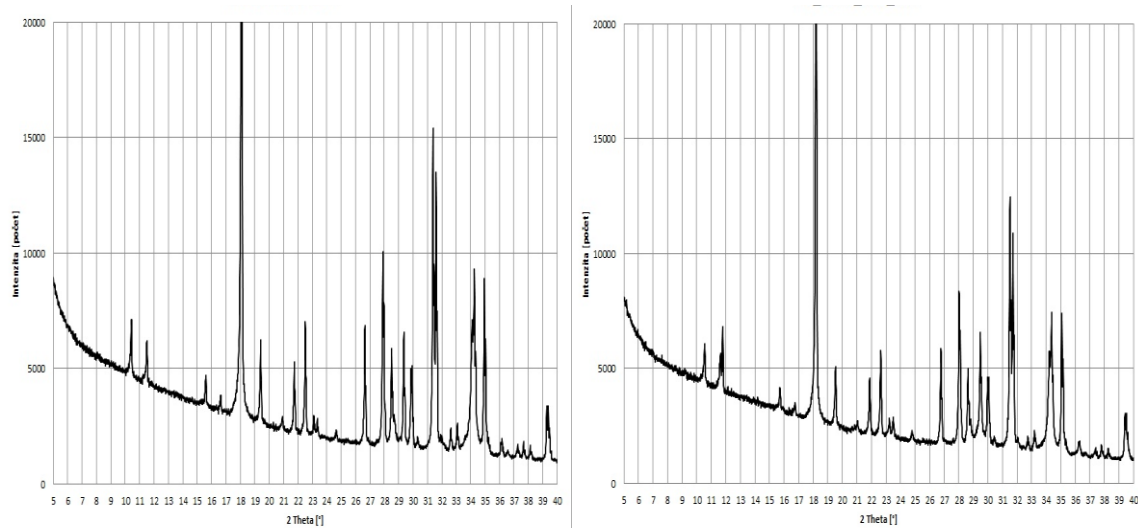


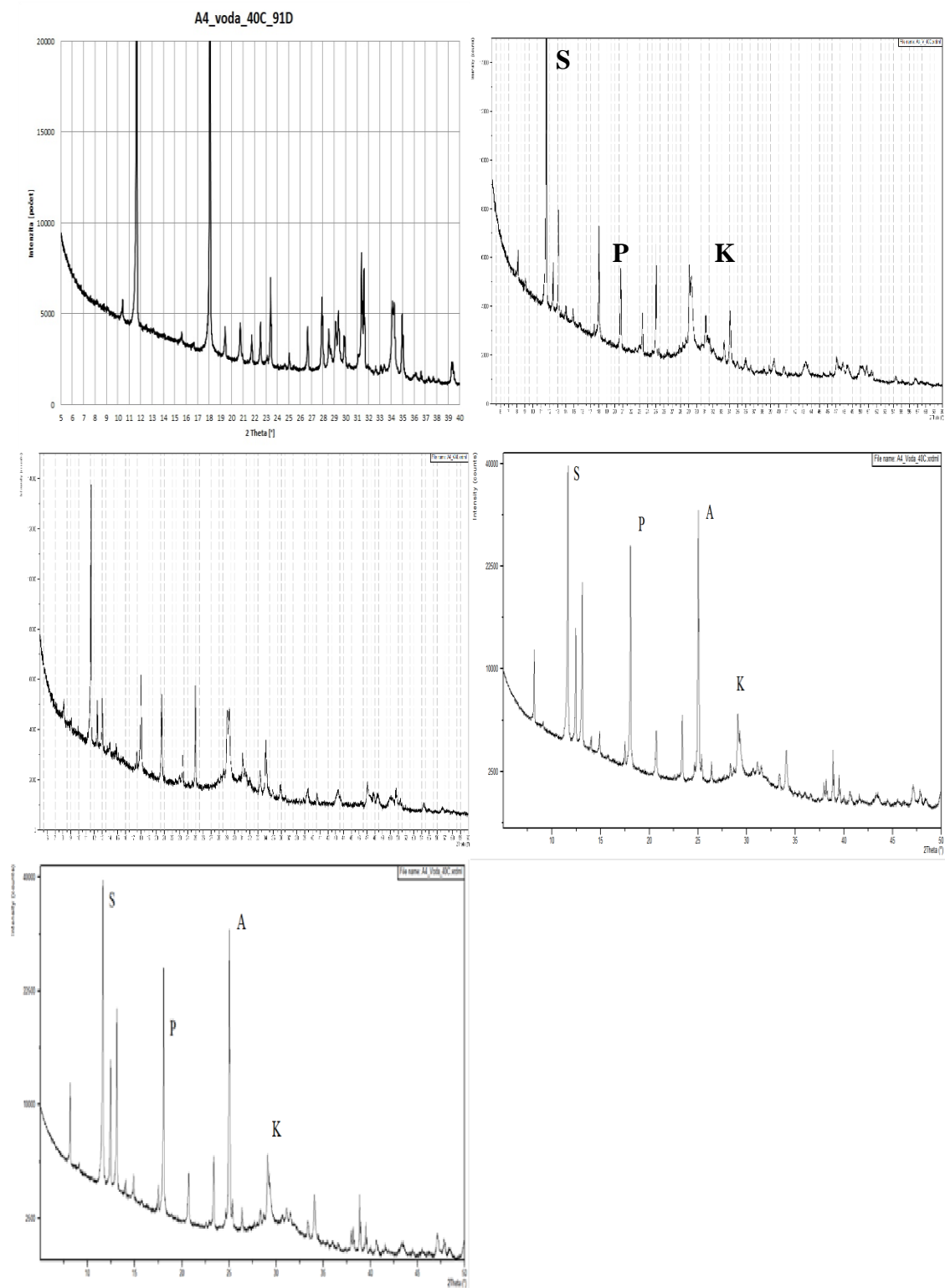
Obrázek 27: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/CO₂/40 °C





Obrázek 28: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/voda/5 °C





Obrázek 29: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/voda/40 °C

Prostředí CO₂/5 °C

Průběh hydratace tohoto vzorku byl ve všech sledovaných expozičních prostředích v podstatě stejný jako u vzorku A2. Portlandit, následně karbonatovaný na kalcit, vznikal hydratací volného vápna prakticky okamžitě po rozmíchání slínku s vodou, další jeho podíly se pak vytvářely v souvislosti s probíhajícím rozkladem ternesitu. I v tomto systému vznikal během hydratace sádrovec, zde však pouze z důvodu rozkladu ternesitu. V průběhu uložení bylo sporadicky identifikováno zcela zanedbatelné množství thaumasitu, který však v pozdějších stádiích hydratace prakticky vymizel.

Prostředí CO₂/40 °C

Podobně jako u předchozího způsobu uložení probíhaly hydratační procesy i v tomto případě prakticky obdobně jako u stejně exponovaného vzorku A2. Byla zaznamenána vysoká rychlost rozkladu ternesitu, doprovázená intenzivní tvorbou sádrovce a uhličitánů vápenatých v konečné modifikaci kalcitu. Thaumasit v tomto prostředí uložení v průběhu celého sledovaného období nevznikl.

Prostředí voda/5 °C

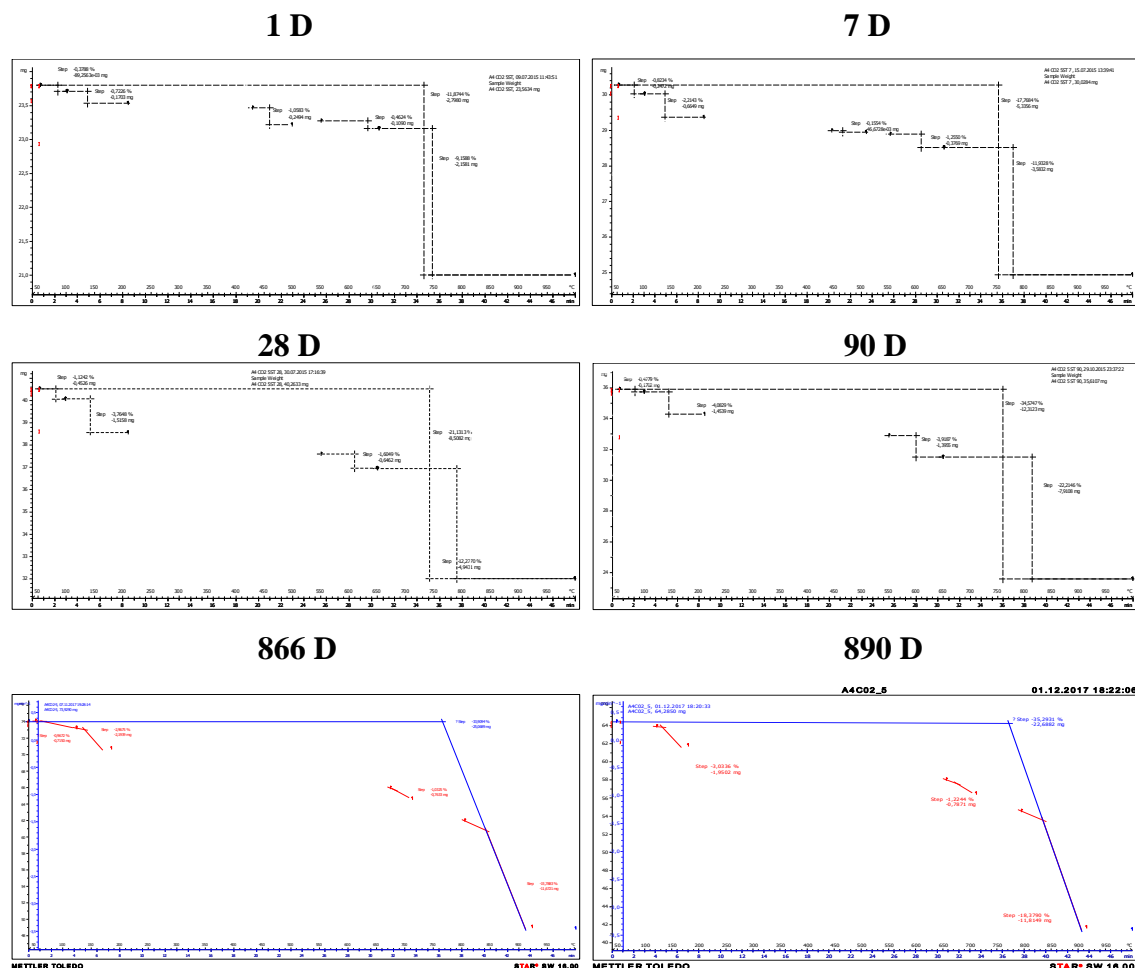
Rozklad ternesitu byl v tomto prostředí velice pozvolný, tudíž i tvorba z něj vznikajícího sádrovce byla velmi pomalá a dosahovala jen poměrně malého objemu. Volné vápno z původního slínku přešlo bezprostředně po rozmíchání s vodou na portlandit, event. následně na kalcit, jeho obsah se během prvního roku prakticky neměnil, posléze se začal nepatrně snižovat v důsledku jeho spotřebovávání na tvorbu thaumasitu. V řádu prvních tří týdnů byla ve vzorku zaznamenána přítomnost prvních podílů thaumasitu, jehož obsah se po celou dobu sledování postupně zvyšoval.

Prostředí voda/40 °C

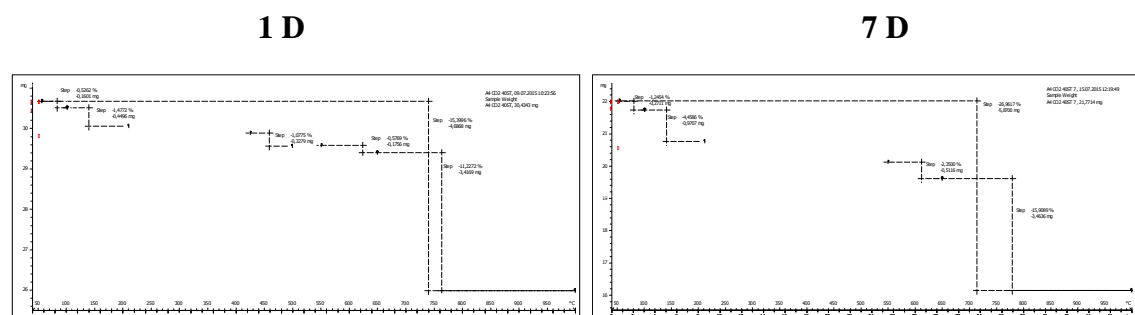
Rozklad ternesitu byl natolik pozvolný, že jeho difrakce se sice postupně snižovaly, ale byly patrné po celou dobu sledování hydratačního procesu. Kromě toho byla po zamíchání slínku s vodou zaznamenána v podstatě okamžitá přeměna volného vápna na portlandit a následně s dobou hydratace jeho postupná přeměna na kalcit. V souvislosti s kinetikou rozkladu ternesitu byla zřejmá i velice nízká rychlost tvorby z něj vznikajícího sádrovce. Podobně jako u předešlých vzorků exponovaných ve stejném prostředí byla sporadicky pozorována přítomnost zanedbatelného množství thaumasitu.

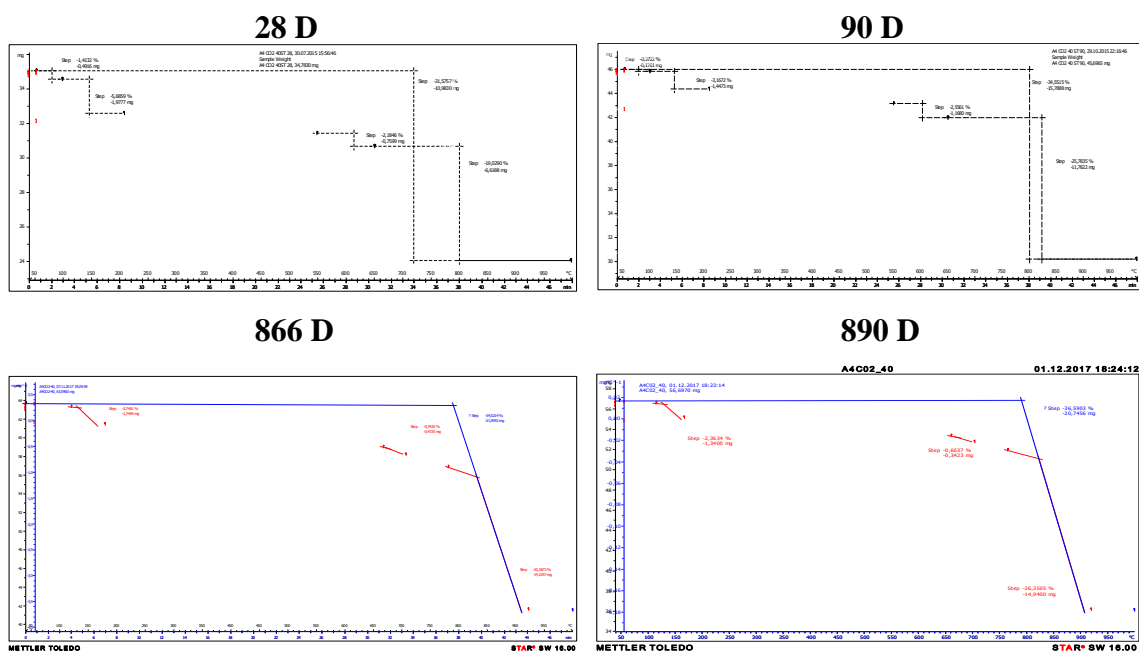
4.5.2 Termická analýza

Termogramy hydratovaných vzorků A4 v jednotlivých prostředích uložení jsou uvedeny na obr. 30 až 33.

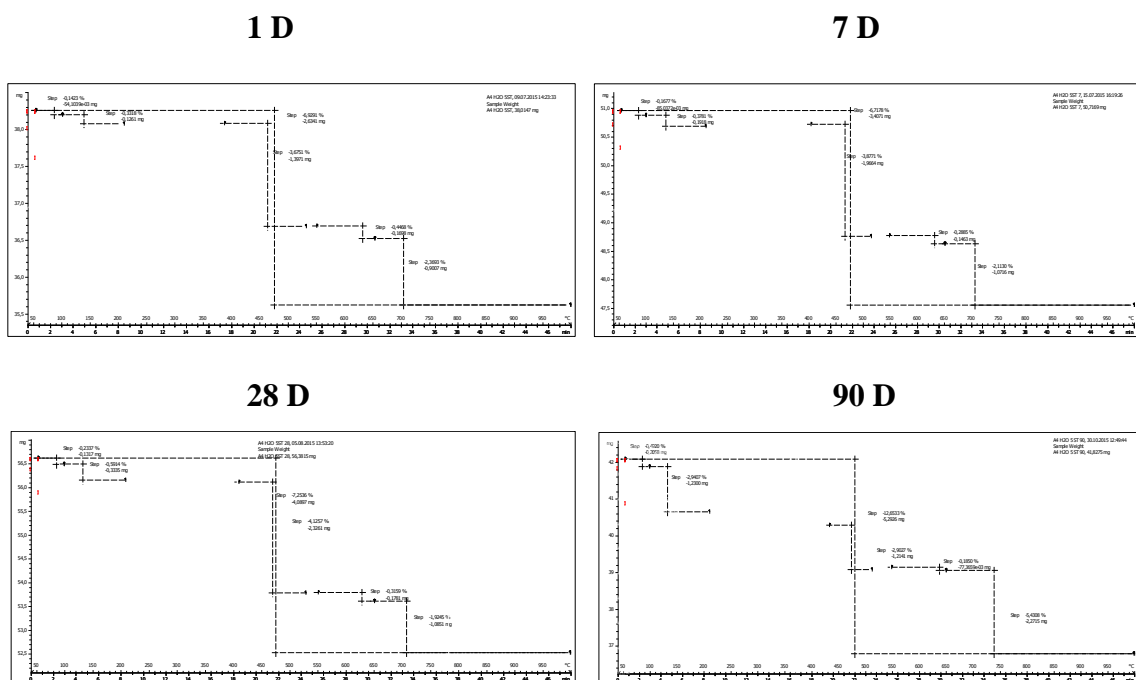


Obrázek 30: Termogramy hydratovaného vzorku A4/CO₂/5 °C

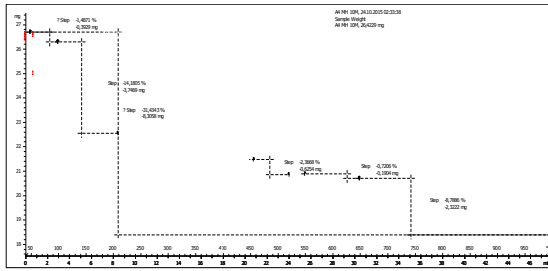




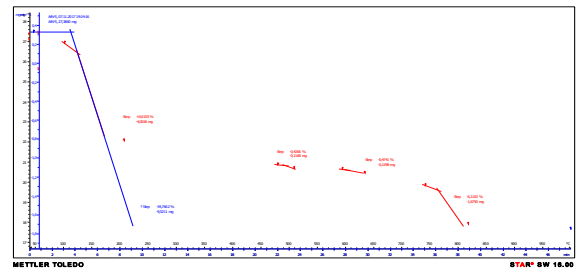
Obrázek 31: Termogramy hydratovaného vzorku A4/CO₂/40 °C



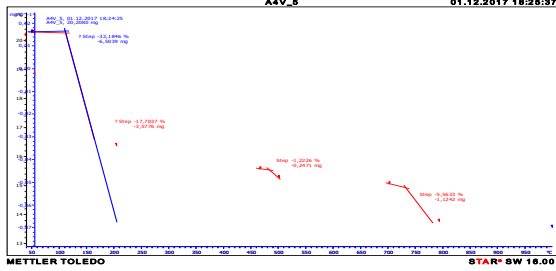
289 D



866 D

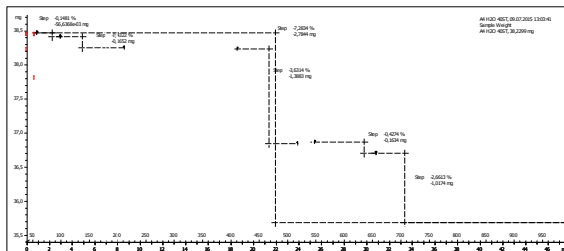


890 D

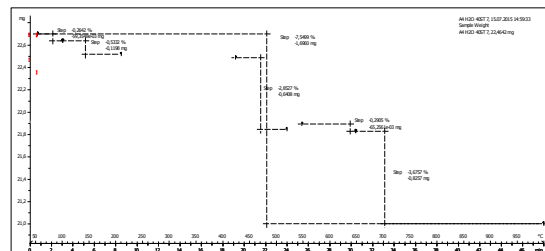


Obrázek 32: Termogramy hydratovaného vzorku A4/voda/5 °C

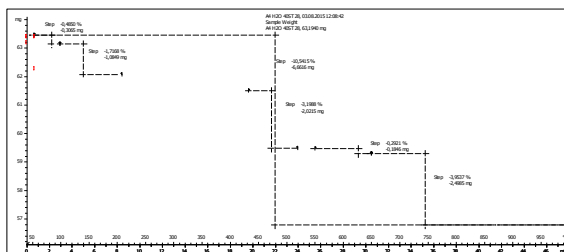
1 D



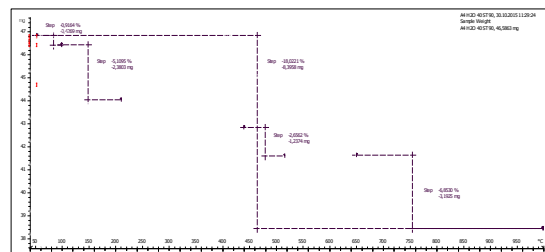
7 D

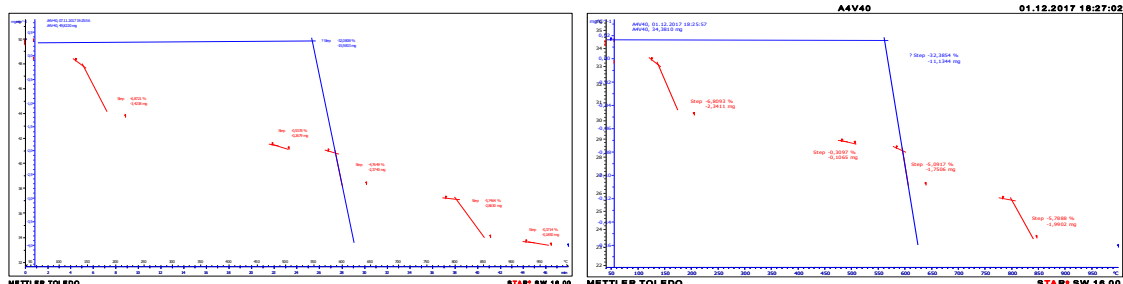


28 D



90 D



866 D**890 D**

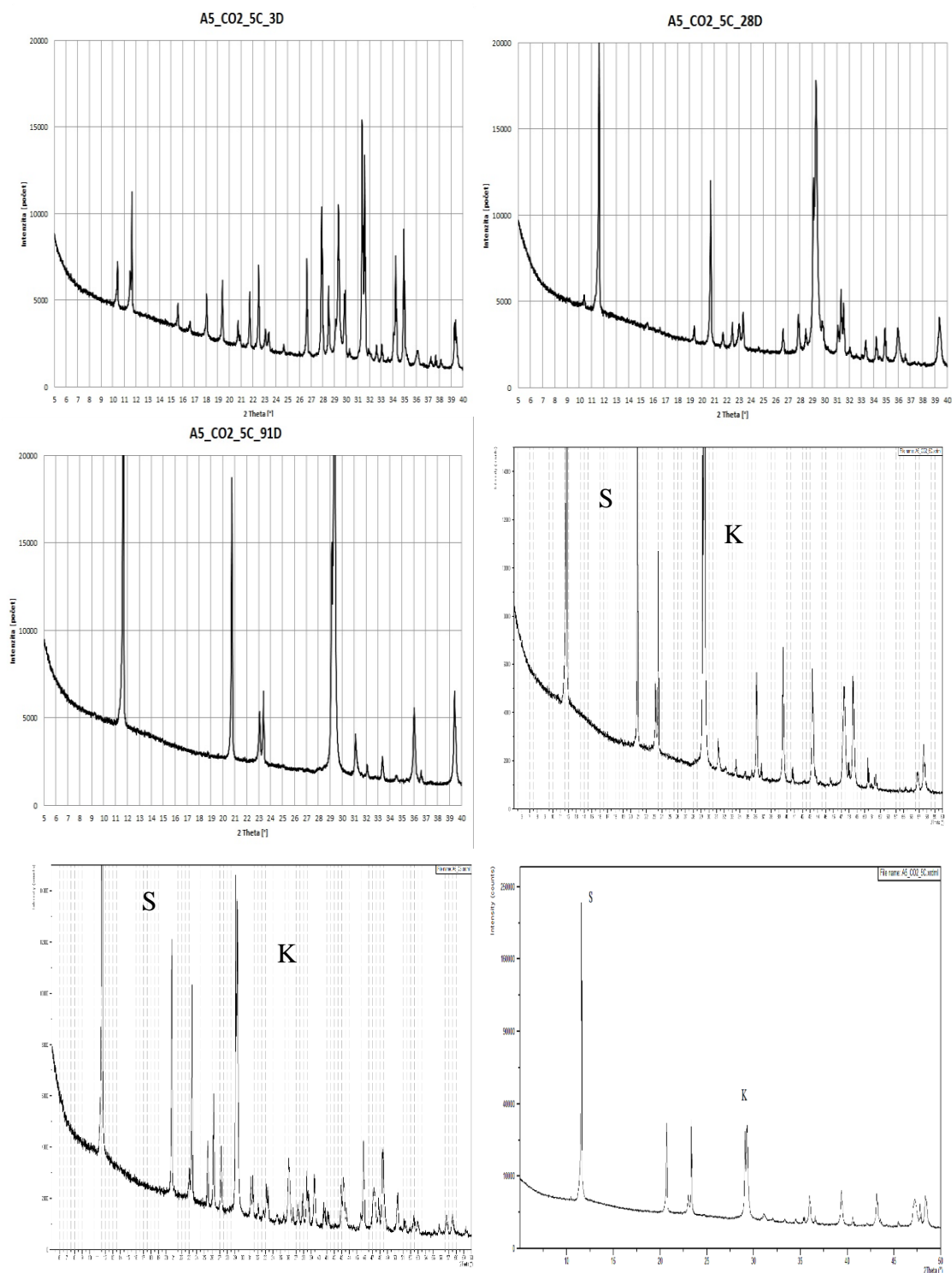
Obrázek 33: Termogramy hydratovaného vzorku A4/voda/40 °C

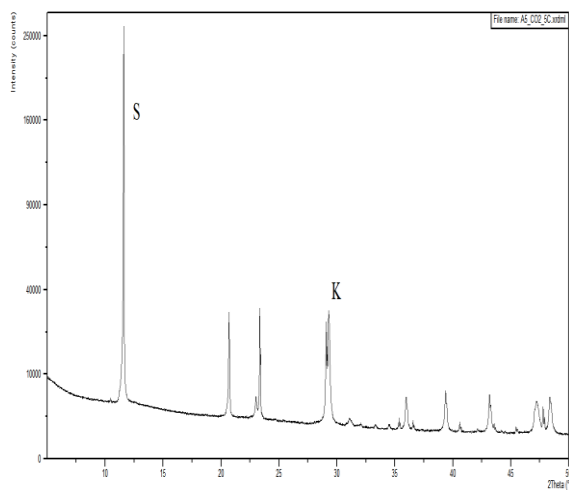
Ve vzorcích byla identifikována přítomnost portlanditu, z něj postupně vznikajících uhličitů vápenatých, přítomnost sádrovce a thaumasitu. Z čáry termogravimetrické byl vyjádřen sumární obsah CaO z hydroxidu a uhličitů vápenatých, ΣCaO . Nejvyšší obsah ΣCaO byl pravidelně stanoven při expozici v prostředí $\text{CO}_2/40^\circ\text{C}$, a jen o málo nižší při expozici v prostředí $\text{CO}_2/5^\circ\text{C}$, neboť zde docházelo k nejrychlejšímu rozkladu ternesitu. Zároveň lze říci, že s dobou hydratace ΣCaO u těchto dvou vzorků výrazně vzrůstala, kdežto u vzorků uložených ve vodních prostředích se prakticky neměnila. Obdobná tendence, jak výše uvedeno byla zaznamenána i při kvantifikaci obsahu sádrovce, který byl nejvyšší v prostředích kyseliny uhličitě vlivem rychlého rozkladu ternesitu. U vzorků uložených ve vodním prostředí byl obsah sádrovce podstatně nižší, zcela nejnižší pak byl pravidelně zaznamenán při uložení vzorku v prostředí voda/ 5°C , kde se jeho část spotřebovávala na tvorbu thaumasitu.

4.6 Fázové složení vzorku A5

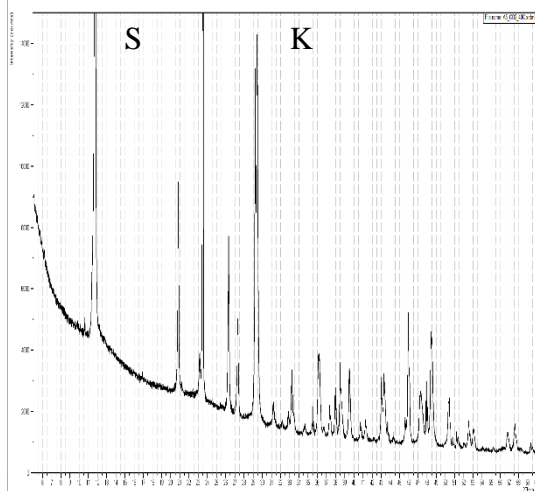
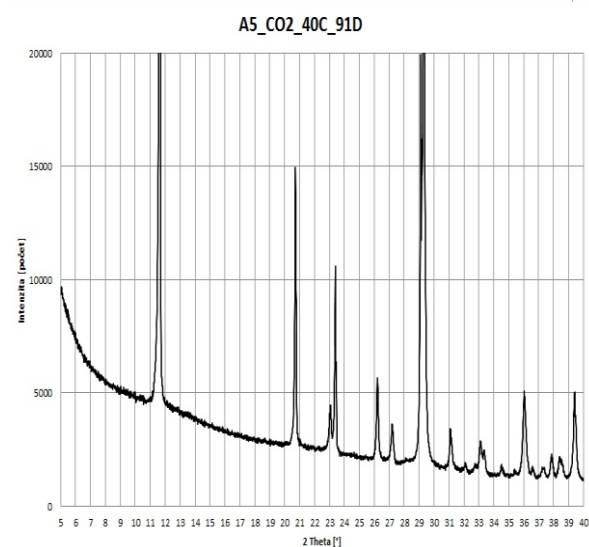
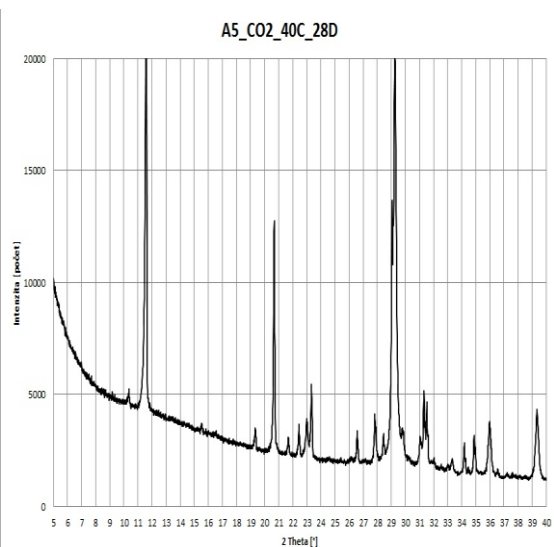
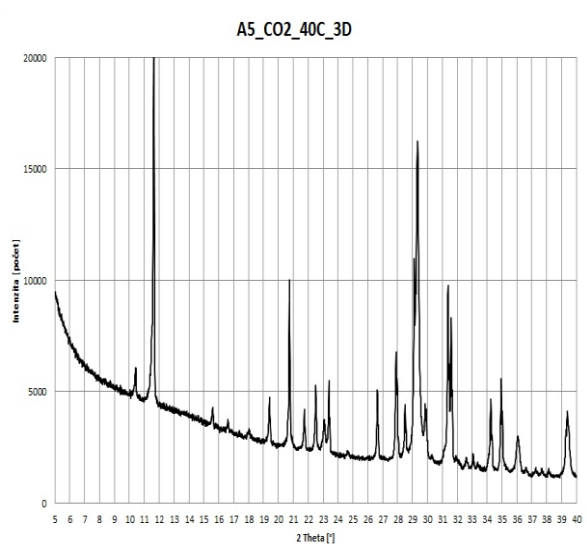
4.6.1 RTG-difrakční analýza

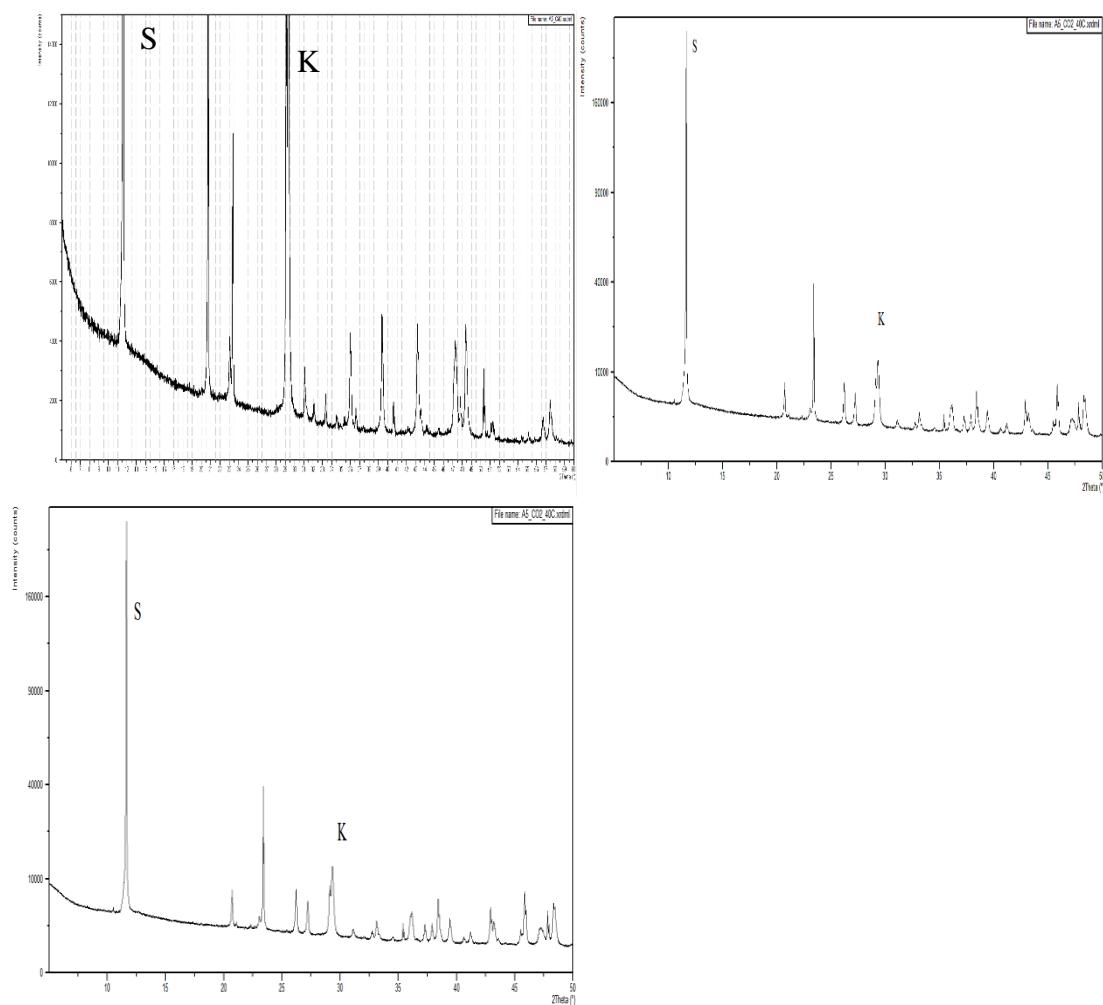
Rentgenogramy vzorku A5 exponovaného v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 34 až 37.



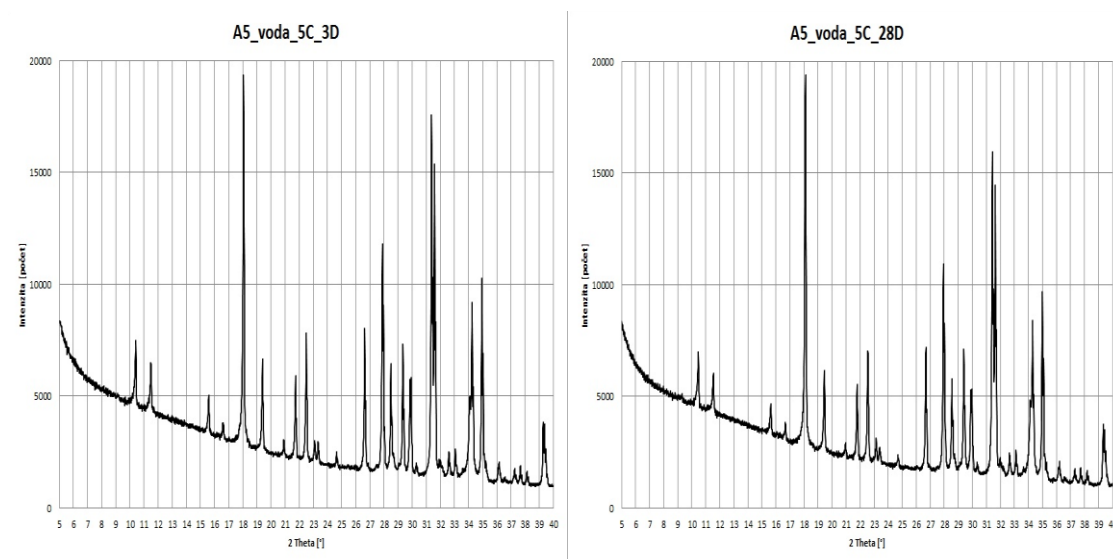


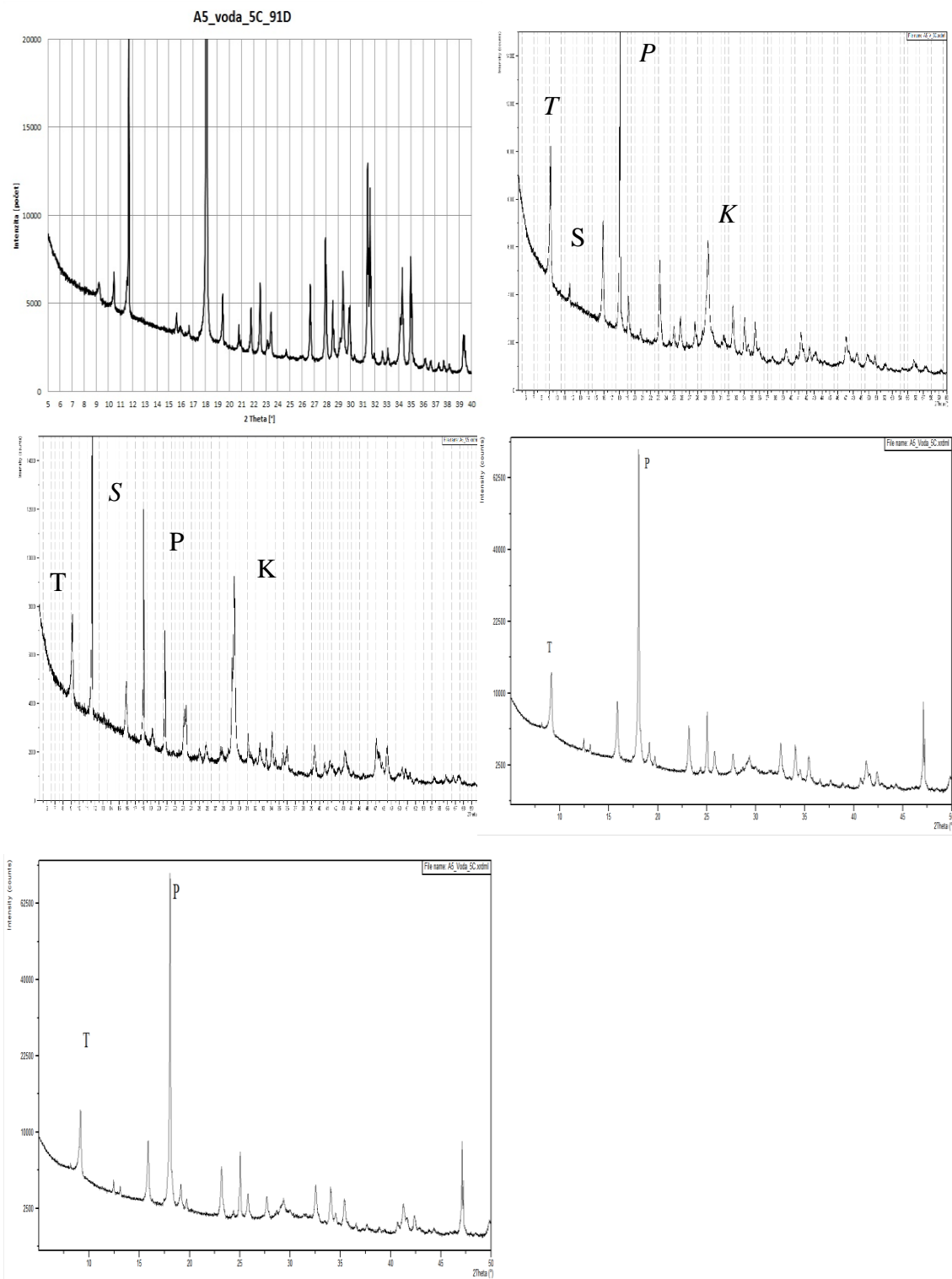
Obrázek 34: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/CO₂/5 °C



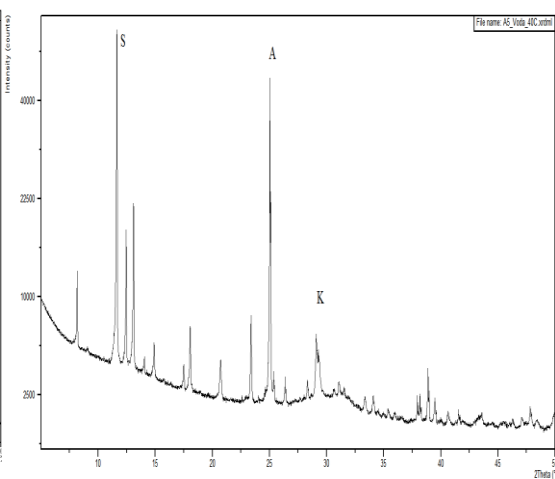
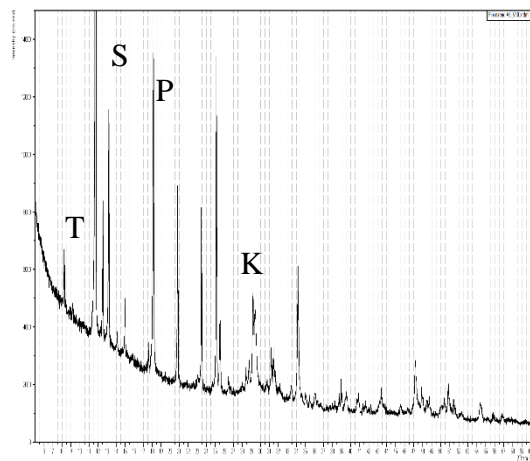
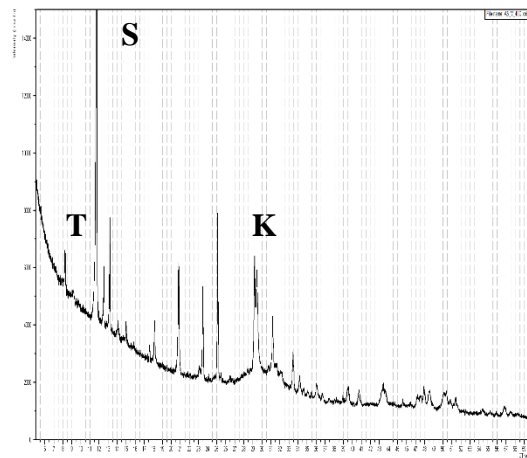
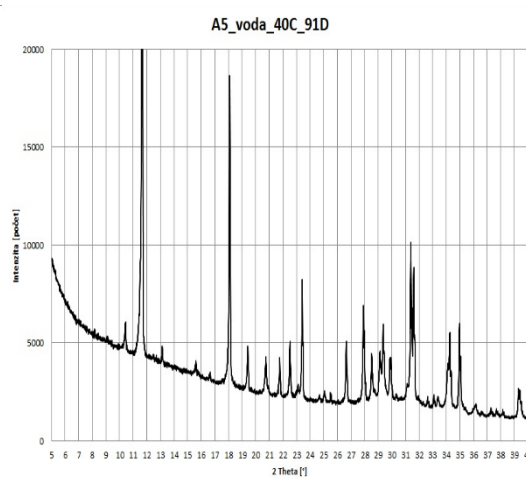
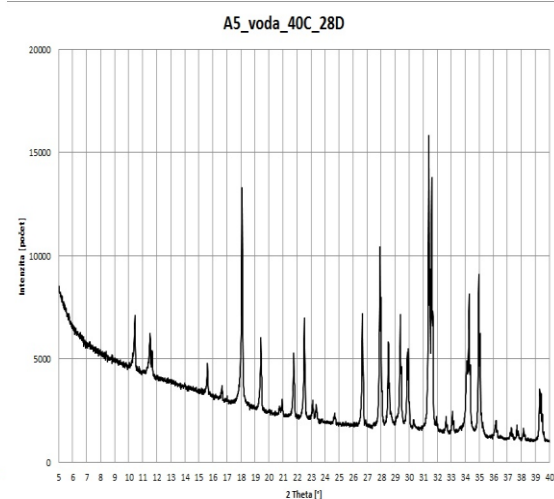
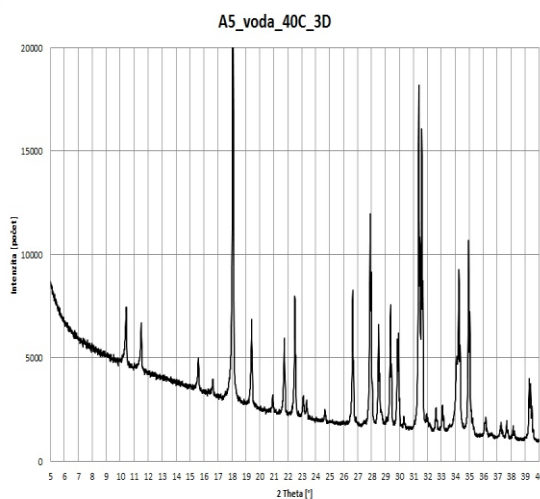


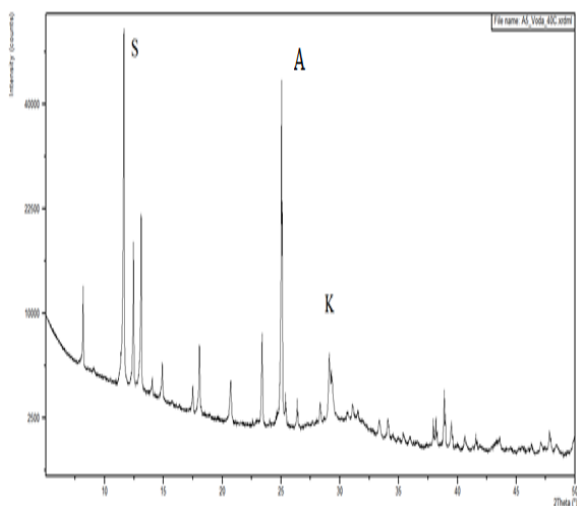
Obrázek 35: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/CO₂/40 °C





Obrázek 36: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/voda/5 °C





Obrázek 37: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/voda/40 °C

Prostředí CO₂/5 °C

Stejně jako u předchozích vzorků exponovaných v tomto prostředí se i zde ternesit rozkládal velmi rychle. Úměrně tomu se zvyšoval i obsah z něj vznikajícího sádrovce a kalcitu, který byl mimo to navýšen i téměř okamžitou přeměnou volného vápna ze slínku nejprve na portlandit a následně na uhličitán vápenatý. Identifikace thaumasitu byla ojedinělá a problematická, pokud se v dané soustavě přechodně vyskytoval, bylo jeho množství zcela zanedbatelné.

Prostředí CO₂/40 °C

V souladu s průběhem hydratačního procesu u předešlých vzorků exponovaných ve stejném prostředí probíhal u tohoto vzorku rozklad ternesitu nejvyšší rychlostí. Úplného rozkladu bylo dosaženo již v období prvních dvou až tří měsíců. uložení, a to za současného vzniku sádrovce a kalcitu. Jiné minerály v této soustavě identifikovány nebyly.

Prostředí voda/5 °C

Na rozdíl od předchozího způsobu uložení probíhal rozklad ternesitu v tomto prostředí nejnižší rychlostí. Vedle portlanditu, vzniklého primárně prakticky okamžitou hydratací volného vápna ze slínku, se s rozkladem ternesitu tvořily jen velmi pozvolna další jeho nízké podíly a rovněž nízké podíly sádrovce.

V průběhu sledování určitá část portlanditu zkarbonatovala na kalcit, podstatným pozorovaným jevem však byla tvorba a postupné zvyšování obsahu thaumasitu.

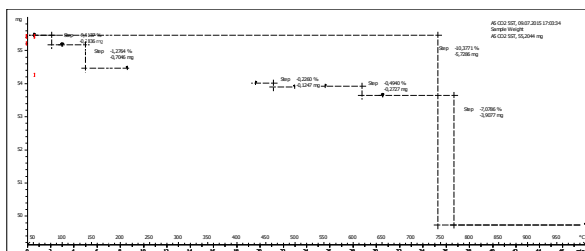
Prostředí voda/40 °C

Procesy probíhající v tomto prostředí byly kvalitativně stejné jako u vzorků předchozích při jejich expozici ve shodném prostředí, rozdílná do určité míry byla jenom jejich rychlost. Rozklad ternesitu byl velice pozvolný, takže jeho přítomnost byla identifikovatelná po celé období dlouhodobého sledování. Množství thaumasitu, přítomného v raných fázích hydratace, bylo jen zanedbatelné. Hlavními produkty hydratace tak byl sádrovec a portlandit, s dobou uložení jen velmi málo transformovaný do kalcitu.

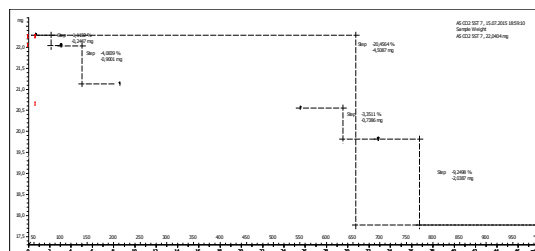
4.6.2 Termická analýza

Termogramy vzorků odebraných v předem zvolených dobách uložení v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 38 až 41.

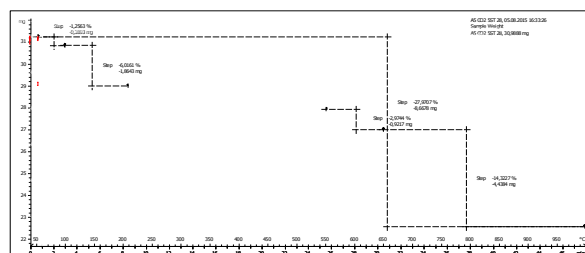
1 D



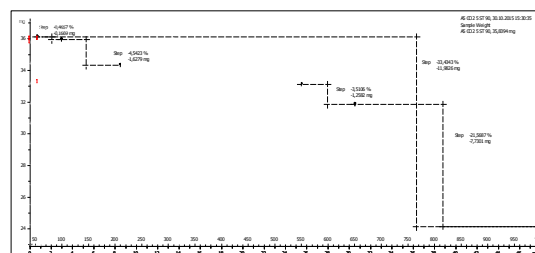
7 D



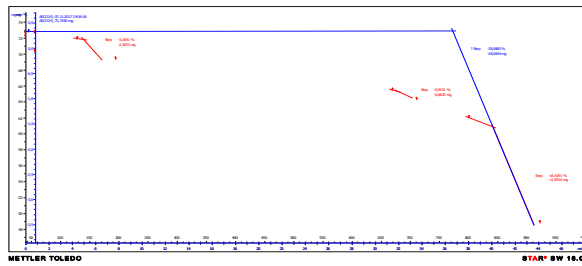
28 D



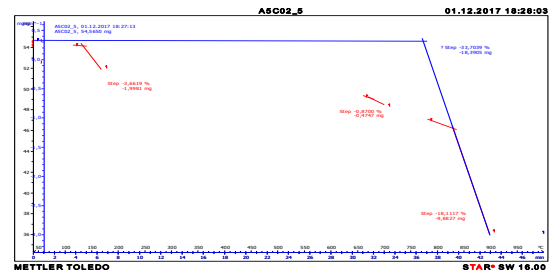
90 D



866 D

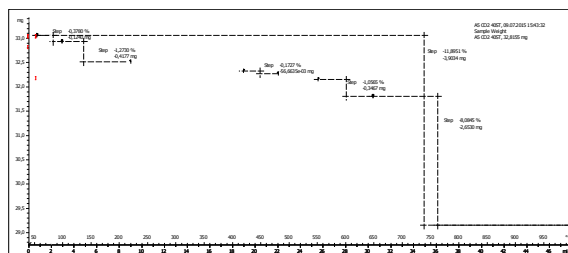


890 D

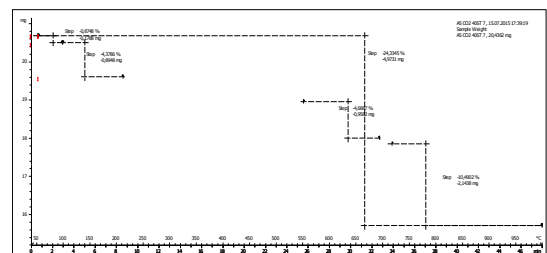


Obrázek 38: Termogramy hydratovaného vzorku A5/CO₂/5 °C

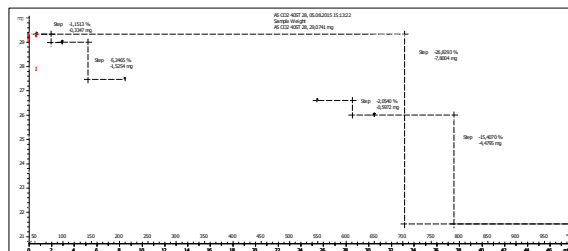
1 D



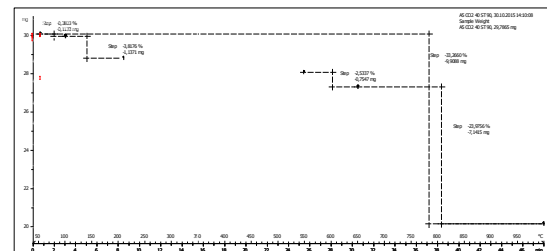
7 D



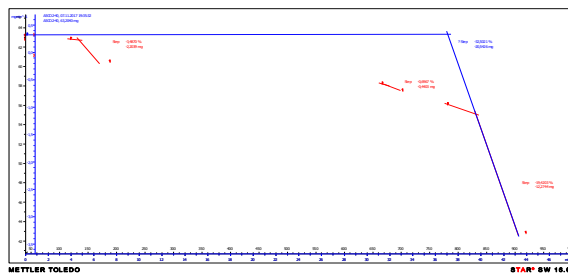
28 D



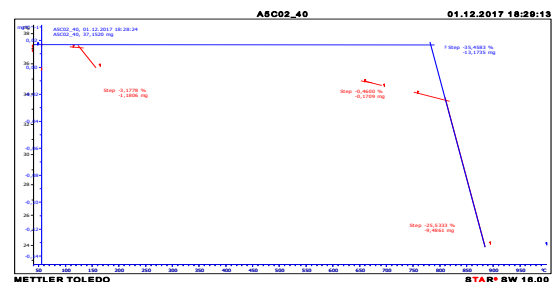
90 D



866 D

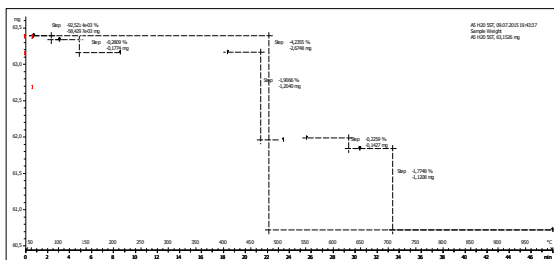


890 D

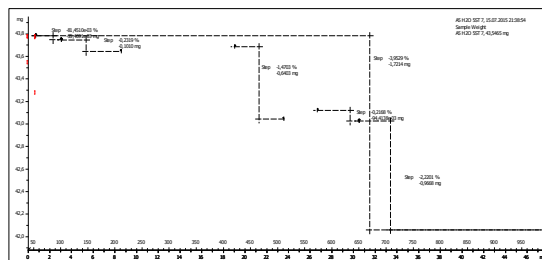


Obrázek 39: Termogramy hydratovaného vzorku A5/CO₂/40 °C

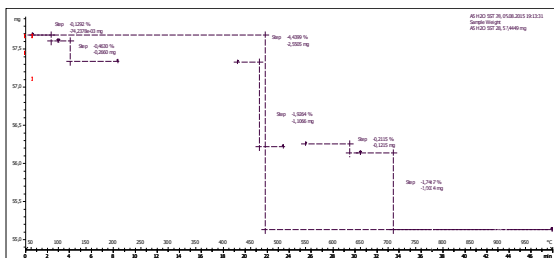
1 D



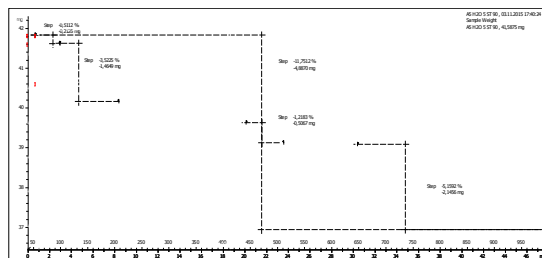
7 D



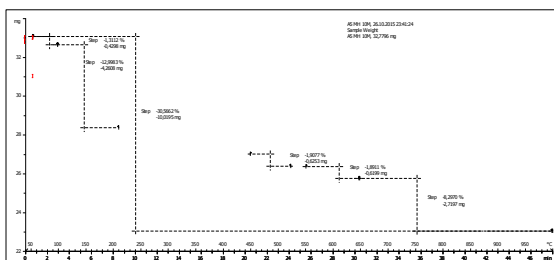
28 D



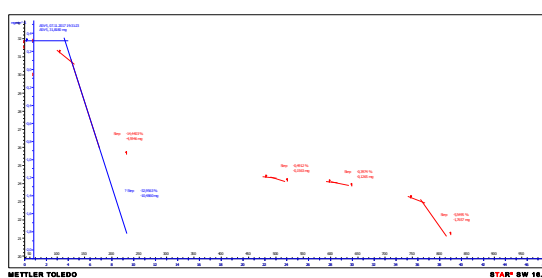
90 D



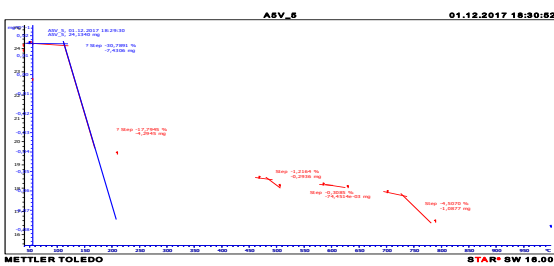
289 D



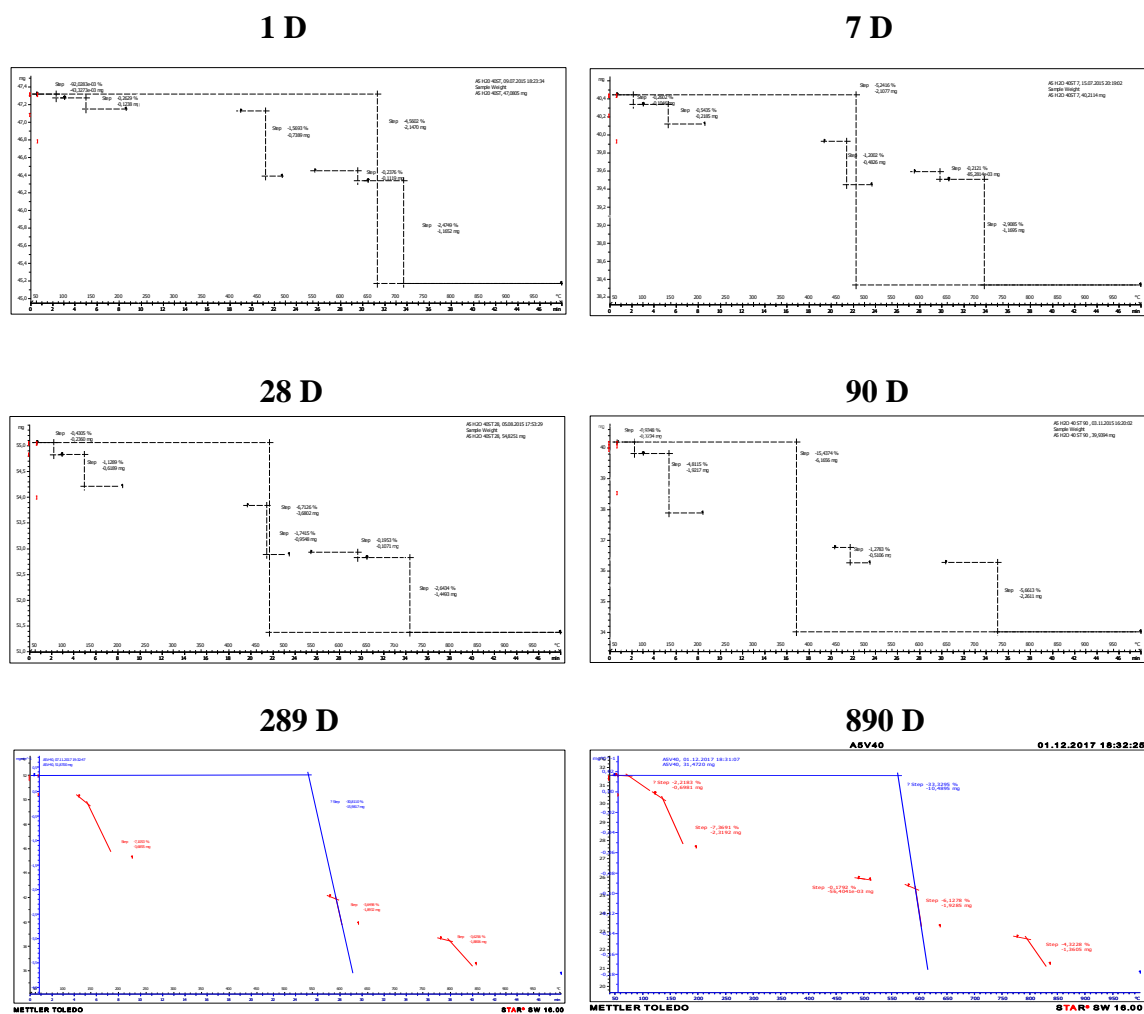
866 D



890 D



Obrázek 40: Termogramy hydratovaného vzorku A5/voda/5 °C



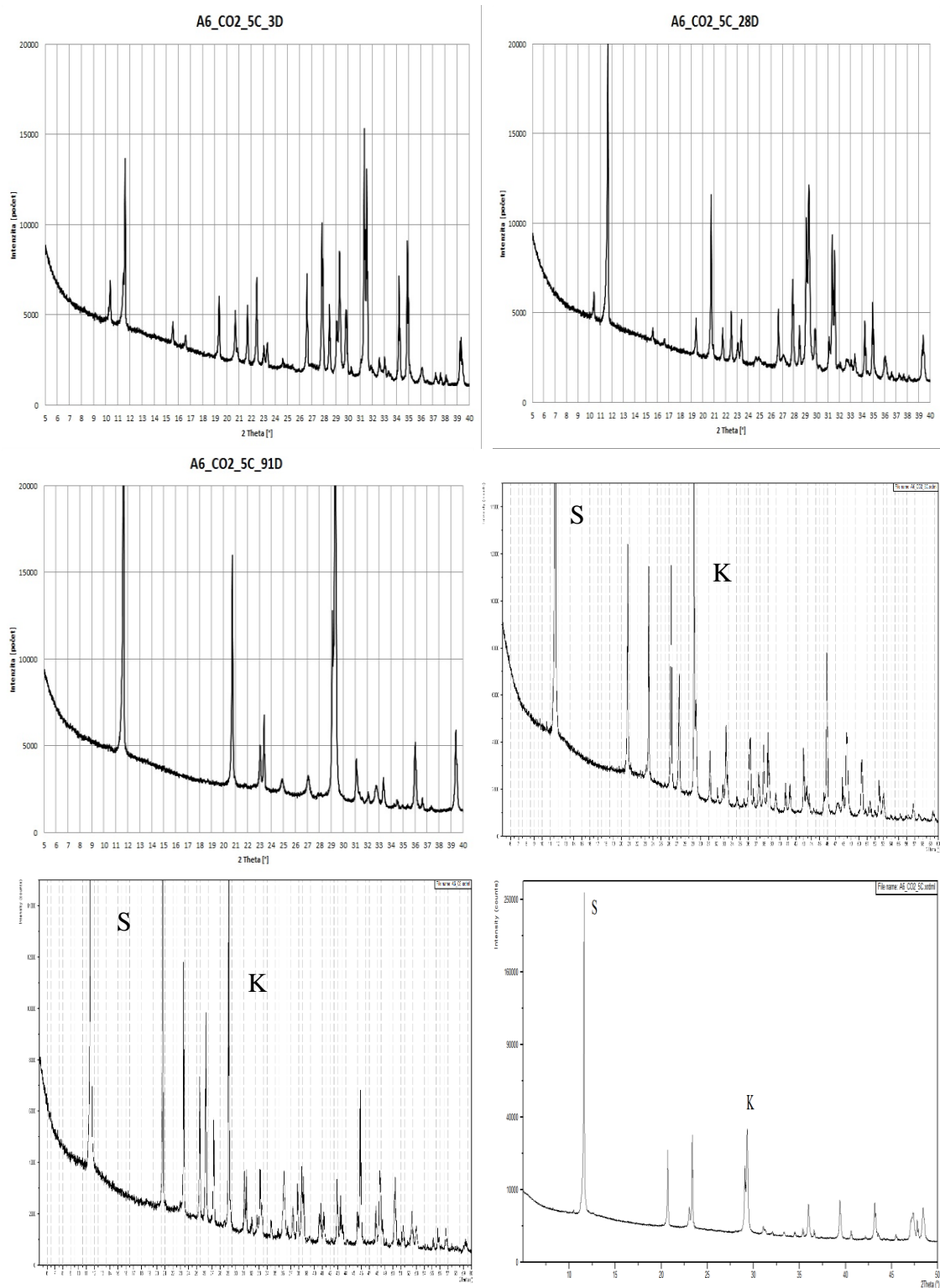
Obrázek 41: Termogramy hydratovaného vzorku A5/voda/40 °C

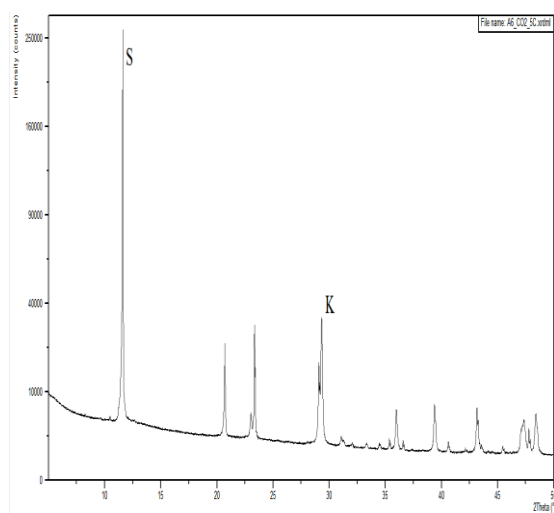
Na čáře DT byl pravidelně identifikován endoeffekt rozkladu sádrovce, u vzorku uloženého v prostředí voda/5 °C koincidující s endoeffektem rozkladu thaumasitu, dále endotermický efekt rozkladu portlanditu a v závěru endoeffekt rozkladu uhličitánů vápenatých. Z dílčí kvantifikace čáry termogravimetrické vyplynuly prakticky stejné závěry jako z vyhodnocení RTG-difrakční analýzy. Obsah sádrovce i portlanditu, resp. z něj vzniklých uhličitánů vápenatých, v obou vzorcích exponovaných v prostředí nasycené kyseliny uhličitě byl vždy podstatně vyšší než při uložení ve vodním prostředí. Kvantifikace thaumasitu při expozici vzorku v prostředí voda/5 °C je pro všechny vzorky uvedena souhrnně na závěr vyhodnocení následujícího vzorku A6.

4.7 Fázové složení vzorku A6

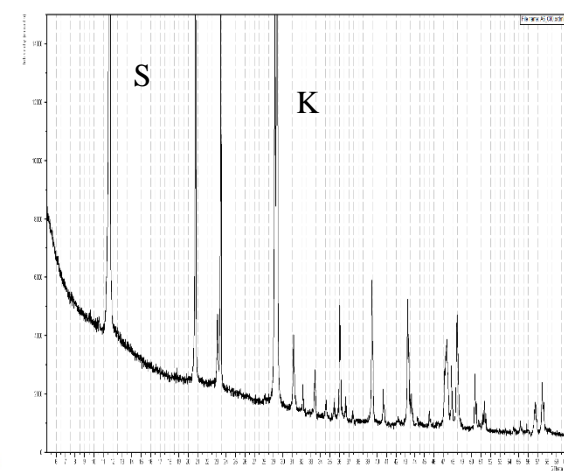
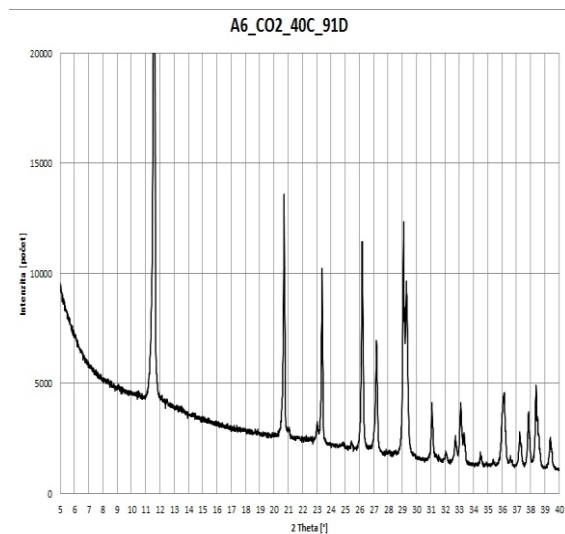
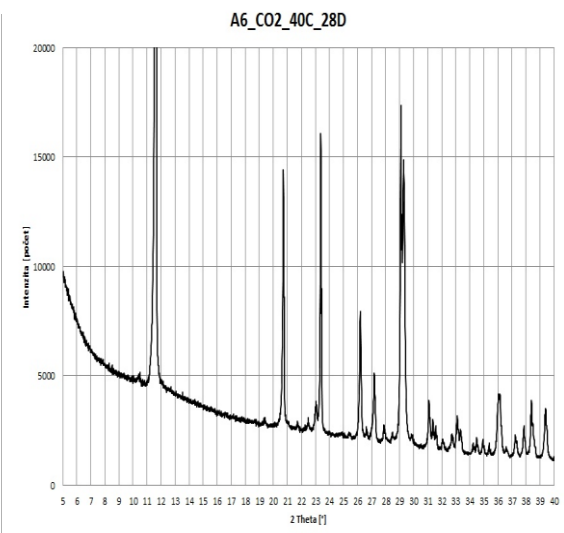
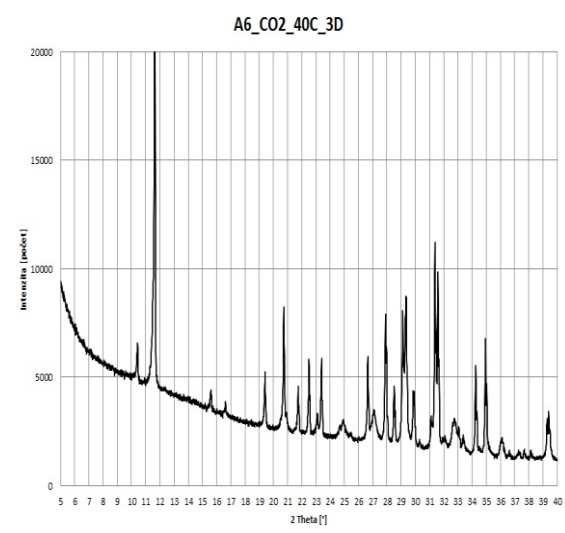
4.7.1 RTG-difrakční analýza

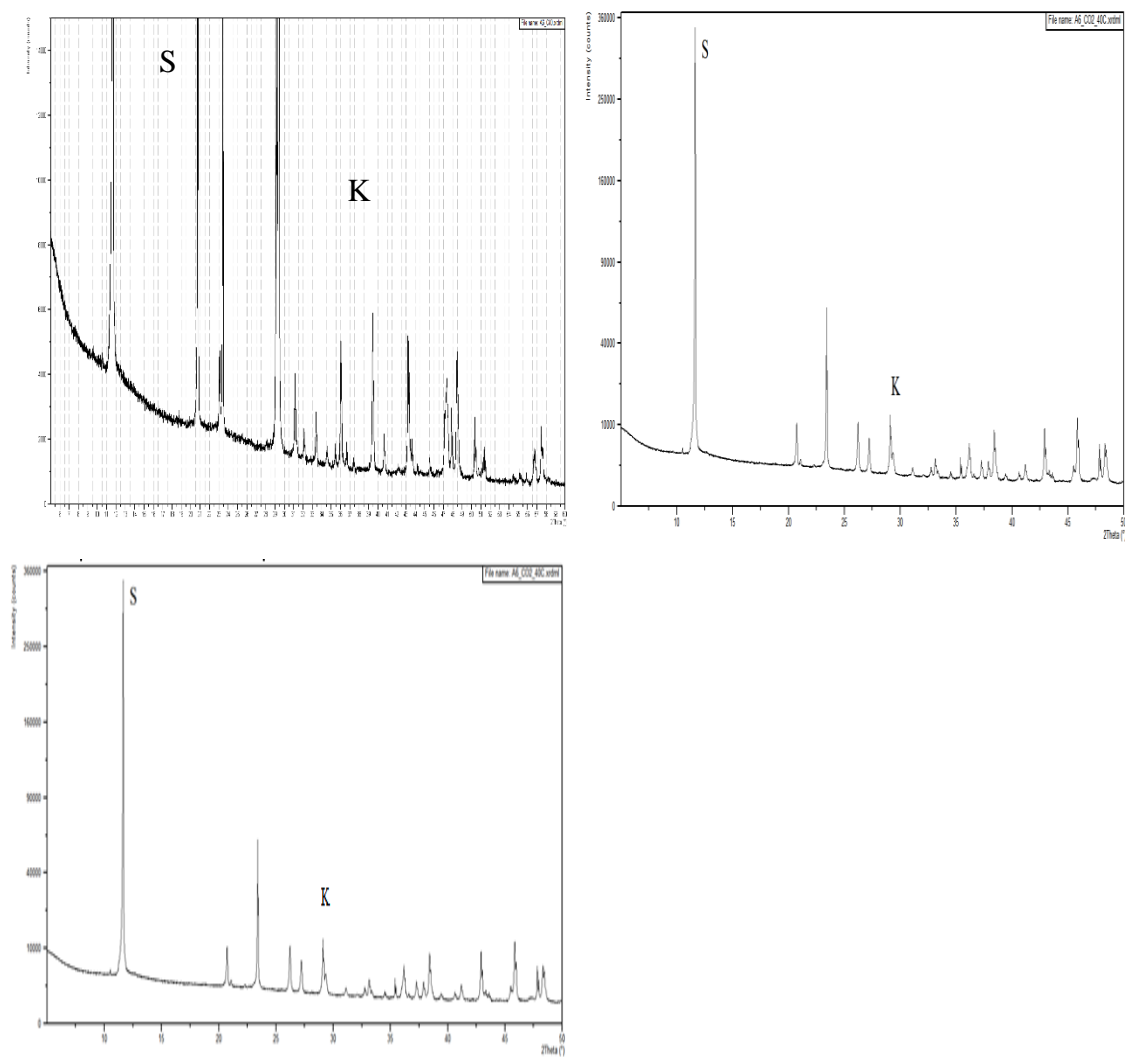
Rentgenogramy vzorku A6 exponovaného v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 42 až 45.



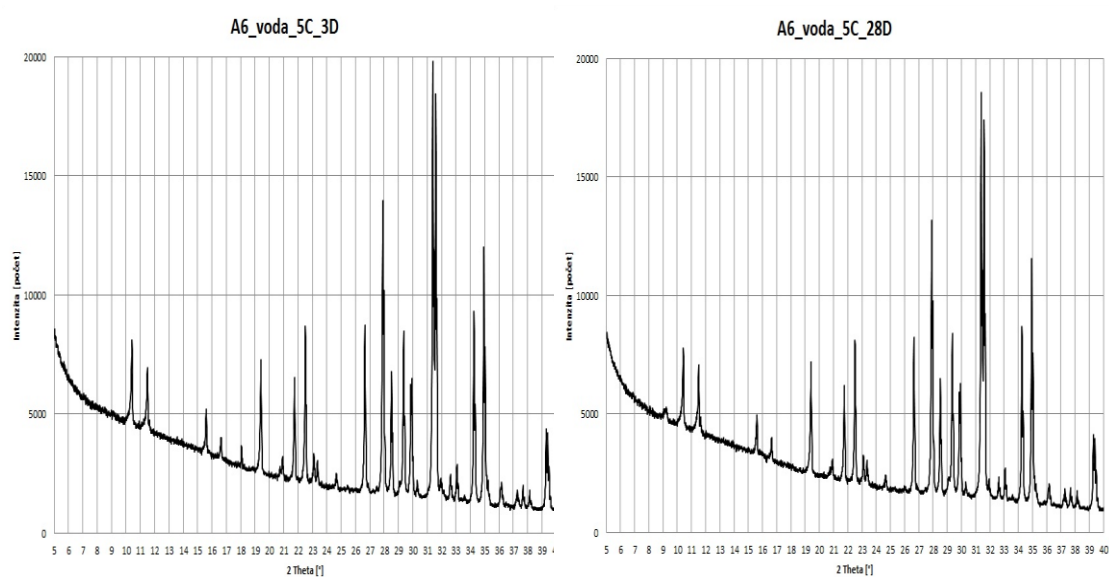


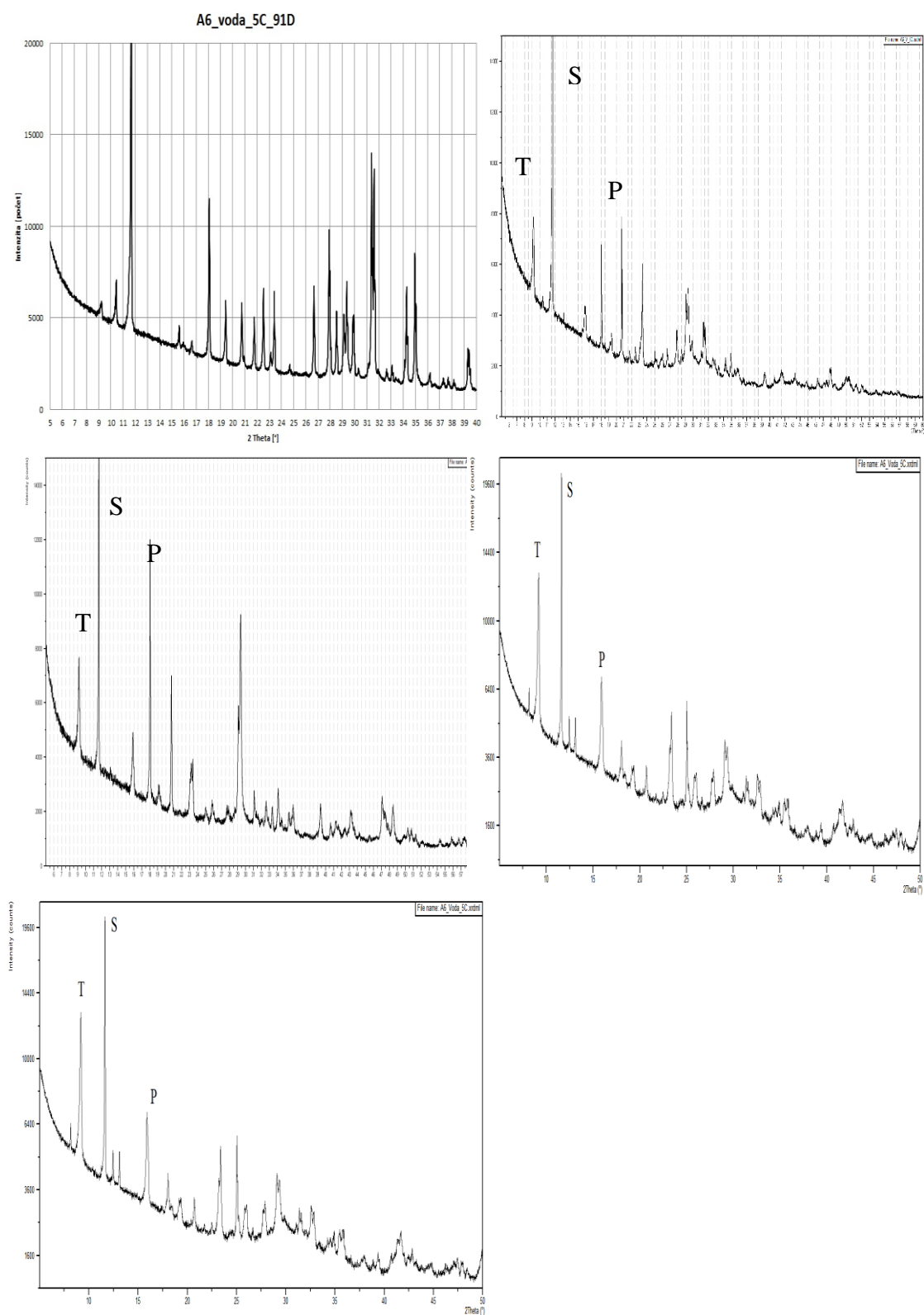
Obrázek 42: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/CO₂/5 °C



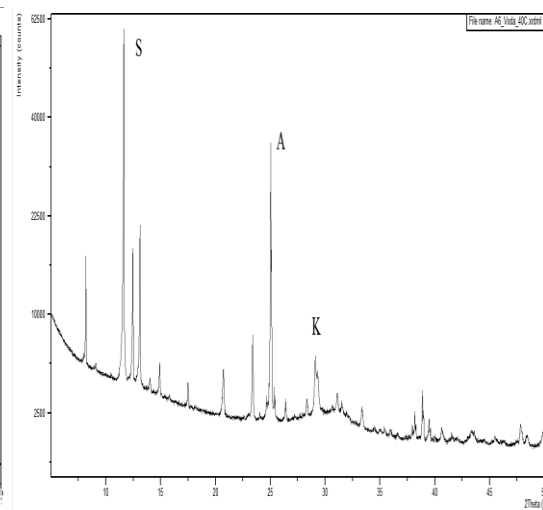
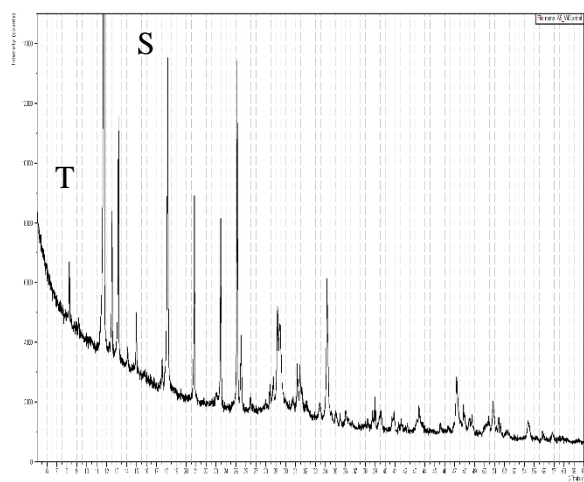
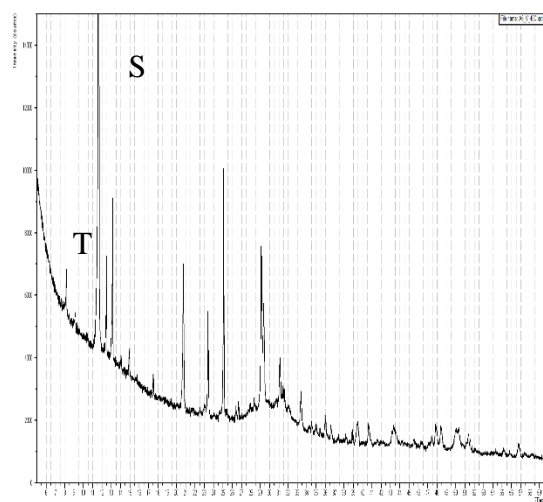
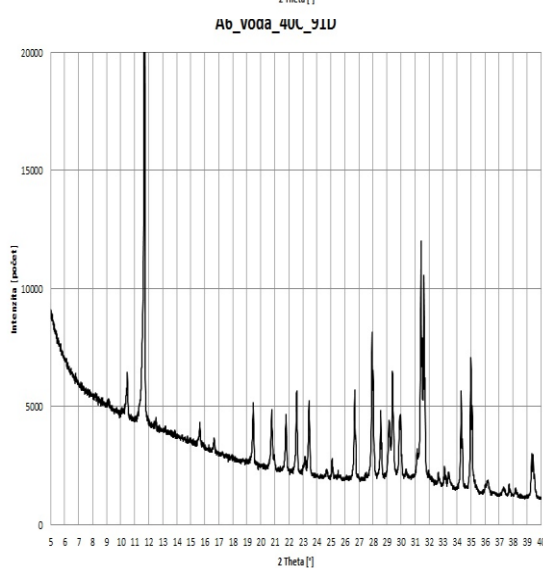
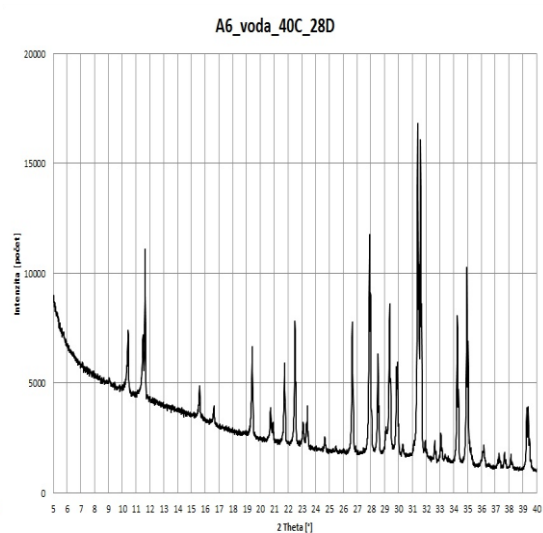
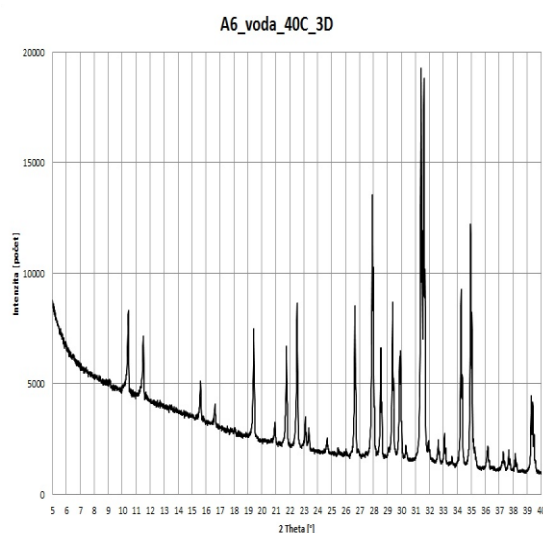


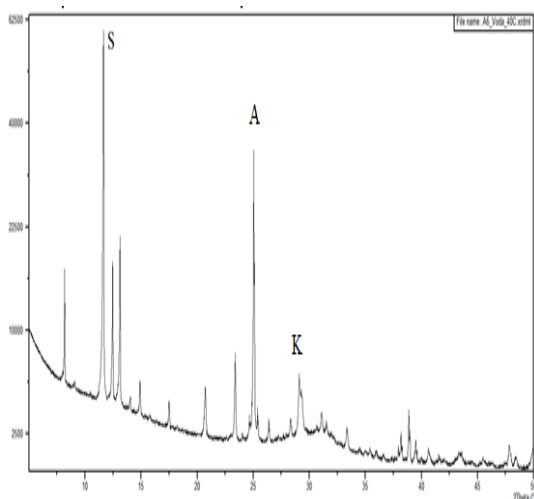
Obrázek 43: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/CO₂/40 °C





Obrázek 44: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/voda/5 °C





Obrázek 45: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/voda/40 °C

Prostředí CO₂/5 °C

Ternesit se v tomto prostředí rozkládal vysokou rychlostí, dokonce vyšší než ve vzorku A5. V důsledku toho se z ternesitu rovněž velmi rychle vyděloval sádrovec a kalcit. Thaumazit byl ve vzorku identifikován jen sporadicky v raných fázích hydratace, a to v marginálním množství.

Prostředí CO₂/40 °C

Rychlost rozkladu ternesitu byla u tohoto vzorku vyhodnocena jako druhá nejvyšší po vzorku A1 CO₂/40 °C. Úměrně rozkladu ternesitu se tvořil z něj vznikající sádrovec a kalcit, resp. vaterit a aragonit. Thaumazit ve tomto prostředí identifikován nebyl.

Prostředí voda/5 °C

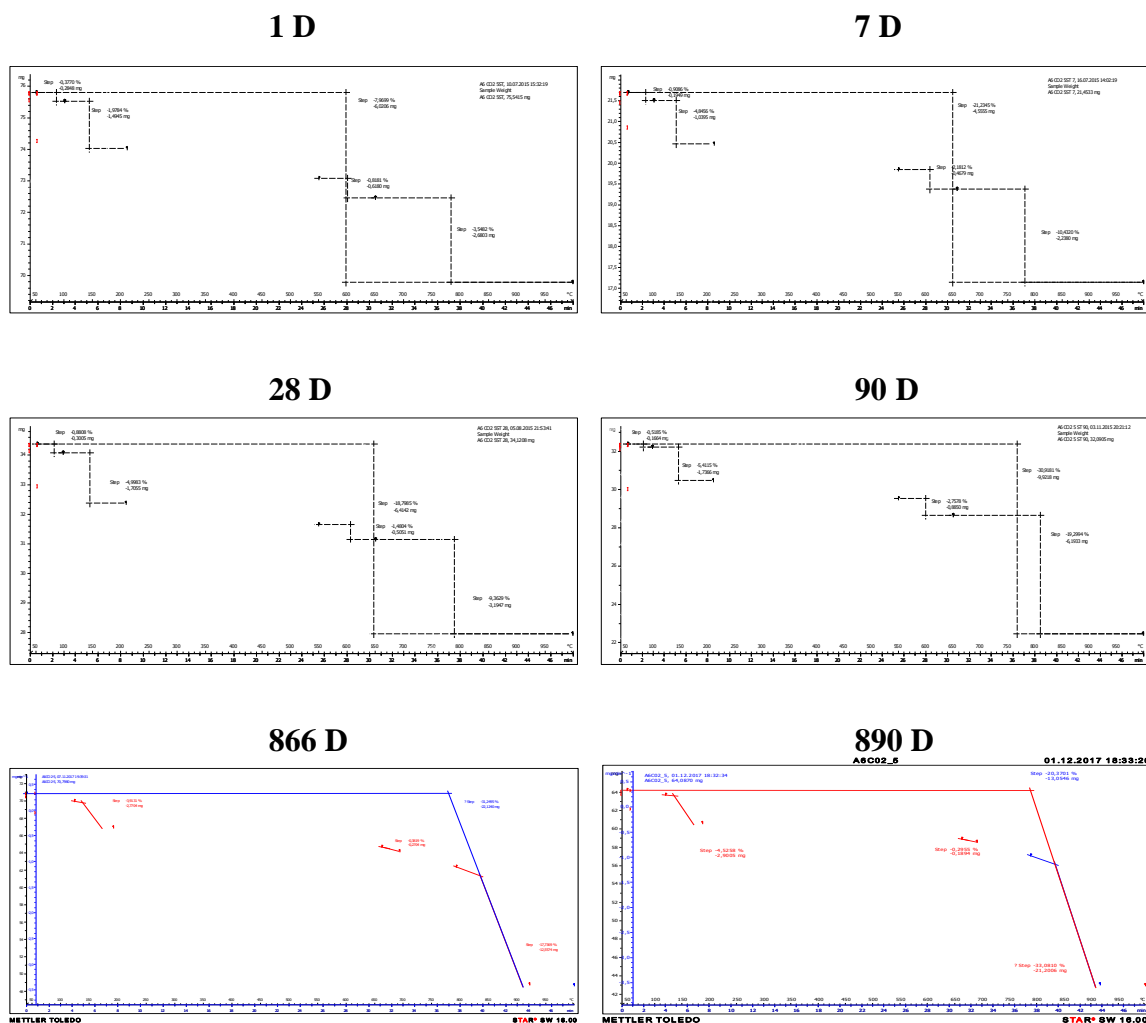
Vlivem absence kyselého prostředí zde byl rozklad ternesitu jen velmi pozvolný. Přímým důsledkem pak byl i velice pomalý vývoj sádrovce a portlanditu, který tak později umožnil konsolidaci síranových a vápenatých iontů nejen do těchto fází, ale i do minerálu thaumasitu. Obsah thaumasitu pak s dobou uložení pravidelně vzrůstal.

Prostředí voda/40 °C

Rozklad ternesitu probíhal v tomto prostředí velmi pozvolna, takže podobně jako u předešlých vzorků exponovaných za stejných podmínek byl jeho reziduální podíl identifikovatelný po celou dobu dosavadního sledování. V souvislosti s pomalým rozkladem ternesitu vznikal ve vzorku sádrovec, ovšem portlandit, vzhledem k daným stechiometrickým poměrům, byl identifikován jen v zanedbatelném množství. Ve vzorku byla od cca prvního měsíce uložení průběžně identifikována i přítomnost velice nízkého podílu thaumasitu.

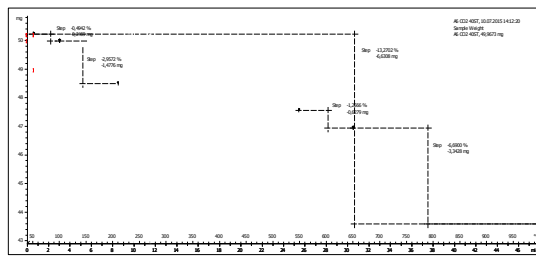
4.7.2 Termická analýza

Termogramy vzorků odebraných po zvolených dobách uložení v jednotlivých prostředích jsou uvedeny na obr. 46 až 49.

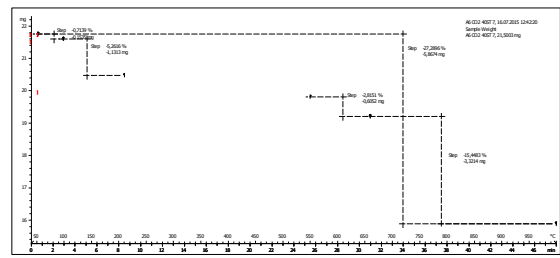


Obrázek 46: Termogramy hydratovaného vzorku A6/CO₂/5 °C

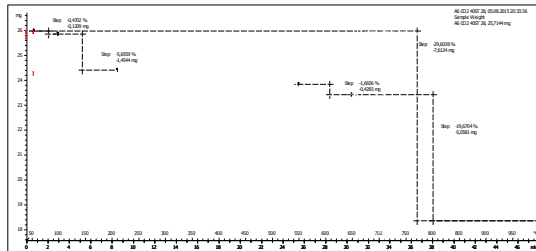
1 D



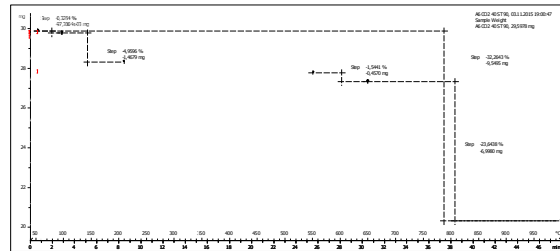
7 D



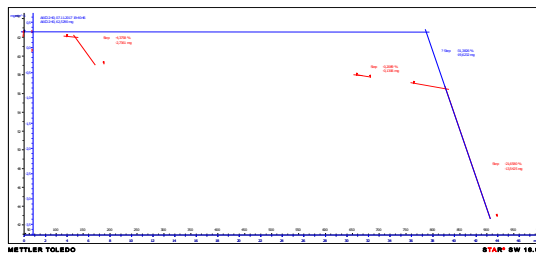
28 D



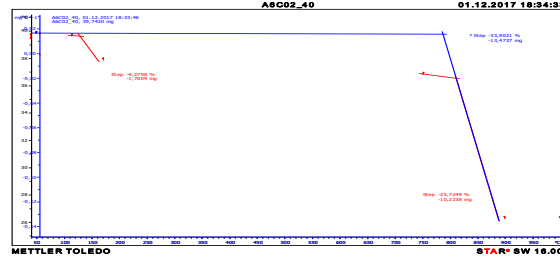
90 D



866 D

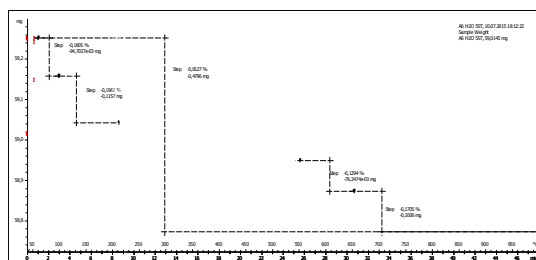


890 D

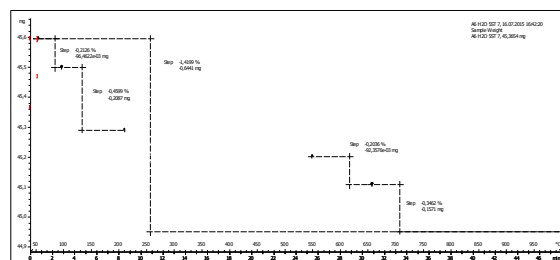


Obrázek 47: Termogramy hydratovaného vzorku A6/CO₂/40 °C

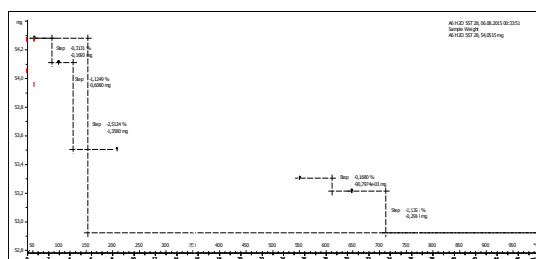
1 D



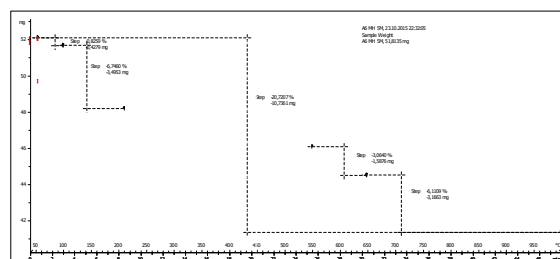
7 D



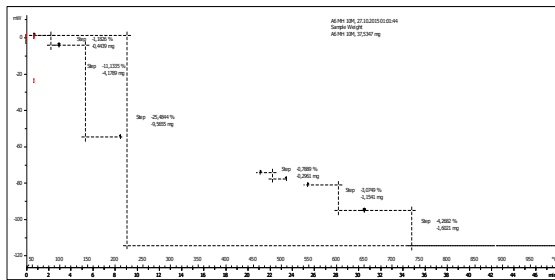
28 D



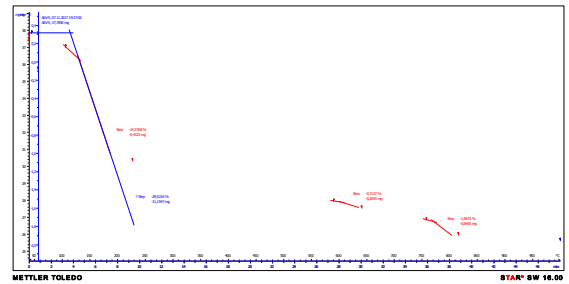
90 D



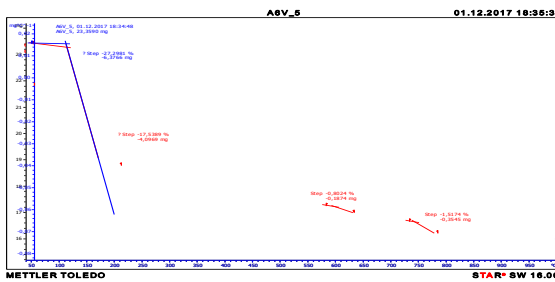
289 D



866 D

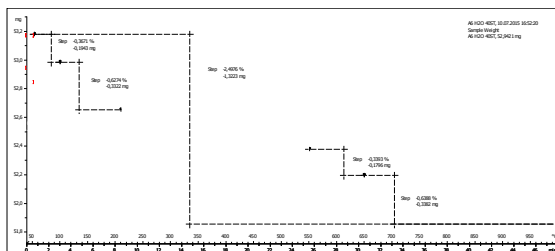


890 D

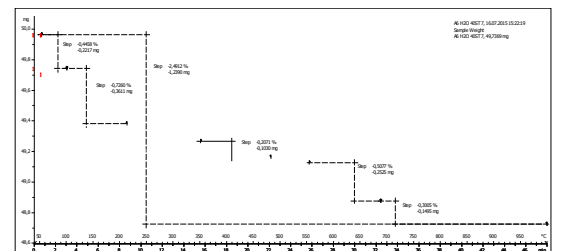


Obrázek 48: Termogramy hydratovaného vzorku A6/voda/5 °C

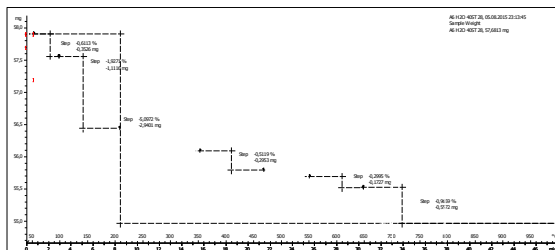
1 D



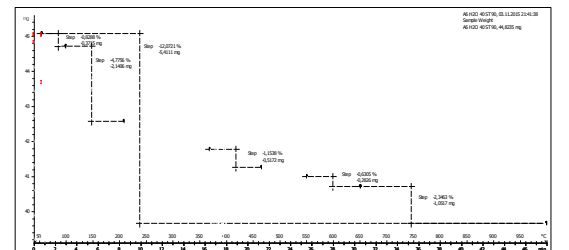
7 D



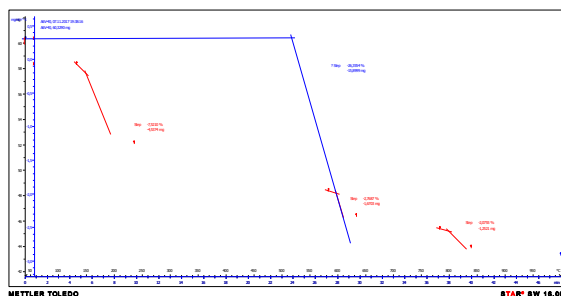
28 D



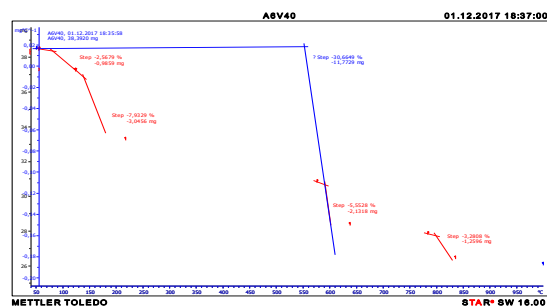
90 D



866 D



890 D



Obrázek 49: Termogramy hydratovaného vzorku A6/voda/40 °C

Na čáře diferenciálně termické byly pozorovány stejné endoeffekty jako u předešlých vzorků, tj. nejprve endoeffekt rozkladu sádrovce, resp. thaumasitu, dále rozkladu portlanditu a na závěr rozkladu uhličitánů vápenatých.

Dílčí kvantifikace celkového obsahu CaO z hydroxidu a karbonátu vápenatého, ΣCaO , byla v souladu se závěry RTG-difrakční analýzy.

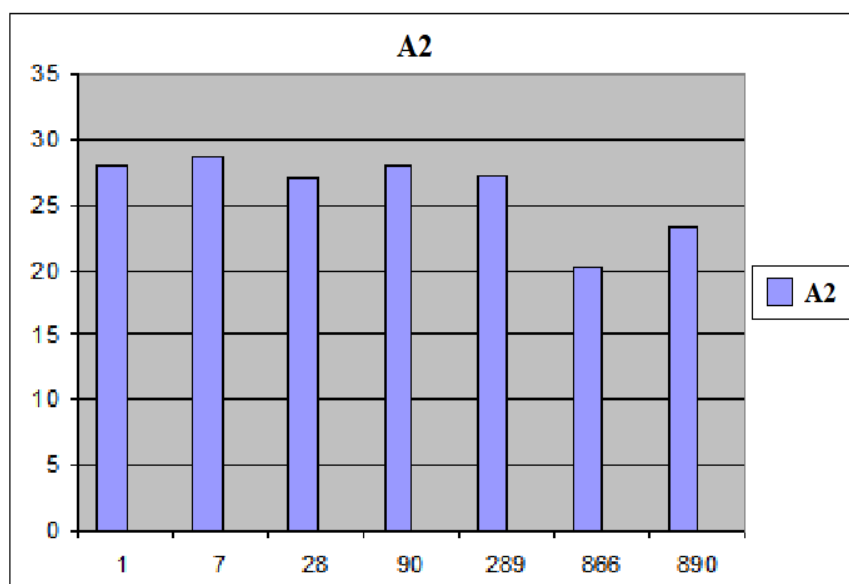
V níže uvedené tabulce 3 je uvedena kvantifikace obsahu sádrovce a thaumasitu všech slínek exponovaných v prostředí voda/5 °C. V následující tabulce 4 a obr. 171, 172 a 173 je pro vzorky A2, A4 a A5, které v původním slínku obsahovaly volné vápno, exponované rovněž v prostředí voda/5 °C, uvedena kvantifikace obsahu portlanditu z hydroxidu vápenatého a z něj karbonatací vzniklého uhličitanu vápenatého.

Tabulka 3: Obsah sádrovce a thaumasitu ve slíncích exponovaných v prostředí voda/5 °C

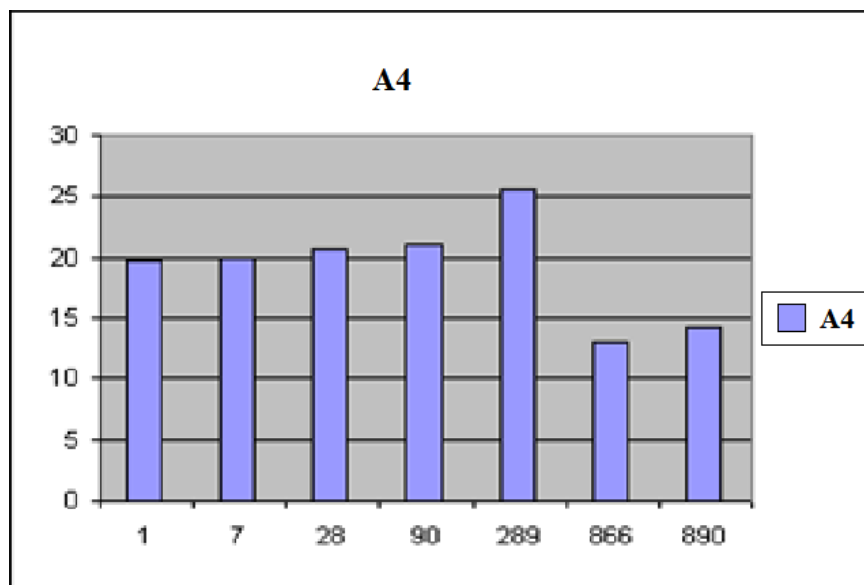
Doba uložení [dny]	A1		A2		A4		A5		A6	
	S	T	S	T	S	T	S	T	S	T
1	0,9	0	2,8	0	1,6	0	1,3	0	1,7	0
7	2,8	0	11,5	0	1,8	0	1,1	0	3,2	0
28	17,9	0	19,1	0	2,8	0	2,2	0	17,3	0
90	35,5	0	30,8	0	14,1	0	16,8	0	26,7	1,2
289	37,1	5,2	25,0	7,2	16,3	10,8	18,9	9,1	23,7	6,2
366	38,1	5,1	24,6	6,0	15,1	11,4	17,6	10,7	21,2	9,9
390	37,7	7,1	23,9	8,9	23,6	12,8	17,4	14,2	21,1	13,1

Tabulka 4: Obsah CaO v Ca(OH)_2 a CaCO_3 vztažený na portlandit v prostředí voda/5 °C

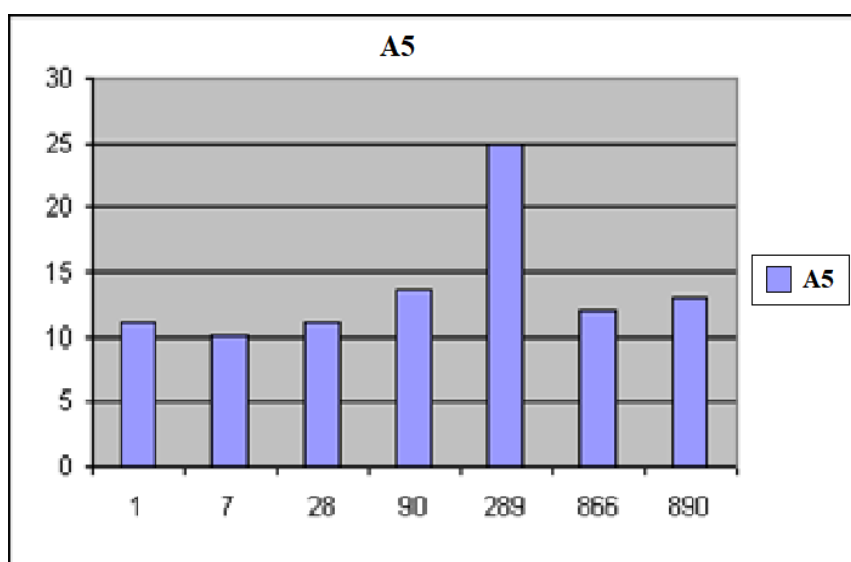
Doba uložení [dny]	Obsah portlanditu [%]		
	A2	A4	A5
1	28,1	19,8	11,1
7	28,7	20	10,1
28	27,1	20,7	11,2
90	28,0	21	13,7
289	27,3	25,7	25
866	20,3	13	12
890	23,3	14,3	13,1



Obrázek 50: Obsah CaO v Ca(OH)_2 a CaCO_3 vztažený na portlandit – vzorek A2



Obrázek 51: Obsah CaO v Ca(OH)_2 a CaCO_3 vztažený na portlandit – vzorek A4



Obrázek 52: Obsah CaO v Ca(OH)_2 a CaCO_3 vztažený na portlandit – vzorek A5

Z tabulky 3 vyplývá, že zřetelný obsah thaumasitu byl u všech vzorků patrný až v době hydratace 289 dnů, tj. cca 9 až 10 měsíců. S další dobou hydratace se pak původní obsah thaumasitu postupně a poměrně dosti zvyšoval. Současně s dobou uložení vzrůstal i obsah sádrovce a portlanditu, a to až do doby cca 289 dnů, kdy ve větším množství začínal vznikat thaumasit.

Obsah portlanditu pak dokonce začal poněkud klesat. Z provedené kvantifikace je dále zřejmé, že po 890 dnech uložení vykázaly nejvyšší obsah thaumasitu vzorky A4, A5 a A6, které ve svém slínku neobsahovaly anhydrit. Nabízí se tedy domněnka, že krystalizace sádrovce z anhydritu může brzdit tvorbu thaumasitu, jehož nukleační a krystalizační schopnost je dle všech ukazatelů ještě horší.

5. Diskuze výsledků

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- Bylo prokázáno, že příprava thaumasitu navrženým postupem hydratace ternesitového slínku je možná.
- Pro danou metodu je však nutné zvolit i vyhovující způsob uložení vzorků. Má se za jednoznačně potvrzené, že ze zvolených prostředí hydratace, tj. $\text{CO}_2/5^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/40^\circ\text{C}$, voda/ 5°C a voda/ 40°C je jediným vhodným prostředím voda/ 5°C .
- V prostředí syćeném CO_2 podporuje takto vzniklá kyselina uhličitá rychlý rozklad ternesitu, přitom více za teploty 40°C . V jeho důsledku vzniklé síranové a vápenaté ionty se rychle konsolidují do sádrovce a portlanditu, které vykazují poměrně dobrou nukleační a krystalizační schopnost, a zabraňují tak nukleaci a následné krystalizaci thaumasitu.
- Vodní prostředí, zásaditě reagující díky vždy vznikajícímu alespoň malému podílu hydroxidu vápenatého, výrazně zpomaluje rozklad ternesitu. S postupně se prodlužující dobou uložení tak v dané soustavě vznikají podmínky i pro tvorbu krystalizačních zárodků a postupný růst krystalů thaumasitu, a to i vedle krystalizace sádrovce a portlanditu.
- Z hlediska vhodnosti složení ternesitových slínků byl závěr po dlouhou dobu nejednoznačný díky nízkému obsahu vznikajícího thaumasitu. Nyní se ukazuje, že vhodná je ve slínku přítomnost alespoň nízkého podílu volného vápna, které zpomalí rozklad ternesitu. Na druhé straně se jeví jako nevhodná přítomnost anhydritu II, jehož přeměna na sádrovec patrně oddaluje tvorbu krystalizačních zárodků thaumasitu.

ZÁVĚR

V souladu se zadáním byla v diplomové práci sledováno fázové složení ternesitových slínek podrobených hydrataci v předem zvolených prostředích uložení, jako metody navržené pro syntetickou přípravu thaumasitu.

Na základě dlouhodobého sledování a vyhodnocení fázového složení hydratovaných vzorků se dospělo k závěru, že navržená metoda syntetické přípravy thaumasitu je schůdná, je však třeba respektovat vhodné prostředí uložení. Tím je vodní uložení se zásaditou hodnotou pH a nízká teplota, pohybující se kolem hodnoty 5 °C.

Doposud ne zcela jednoznačně dořešenou zůstává otázka optimalizace složení ternesitového slínku. Dle nejnověji uskutečněného vyhodnocení je vhodný takový slínek, který vedle ternesitu neobsahuje anhydrit, naopak vykazuje alespoň nízký podíl volného vápna. Tento závěr se však doporučuje během dalšího etap výzkumu jednoznačně ověřit.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BROWN, P. a R. D. HOOTON. *Cement and Concrete Composites: Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements*. 2002. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946501000889>
- [2] TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2. vyd. LONDON: Thomas Telford Ltd, 1997, 480 s. ISBN 9780727725929.
- [3] BOTHE JR., James V. a P.W. BROWN. *Journal of Hazardous Materials*. 1998. Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389498002210>
- [4] BAUR, I., KELLER, P., MAVROCORDATOS, D., WEHRLI, B., JOHNSON, C.A. Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate and calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 2 [cit. 2018-12-06] Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002941>
- [5] Ye'elimate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*, [Online]. Dostupné z:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Ye'elimate>
- [6] FROST, R.L., A KOL. The spectroscopic characterization of the sulphate mineral ettringite from Kuruman manganese deposits, South Africa, *Vibrational Spectroscopy* [online] 2013, roč. 68 [cit. 2018-12-09] Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203113001070>
- [7] BAQUERIZO L.G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K.L. Impact of water activity on the stability of ettringite, *Cement and Concrete Research* [online]. 2015. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001970>
- [8] WARREN, C.J., READON, E.J. *The solubility of ettringite at 25 °C*. *Cement and Concrete Research*. [Online]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490166X?via%3Dihub>
- [9] HUČÍNOVÁ, L. 2016. *Chování ettringitu v různých vlhkostních prostředích při zvýšené teplotě*. Bakalářská práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.

- [10] FRIDRICHOVÁ, M., J. GEMRICH, K. DVOŘÁK, D. GAZDIČ a K. KALIVODA. *Možnosti výroby směsných cementů na bázi fluidních popílků: Odpadové fórum*. BETON TKS. 2014.
- [11] VŠIANSKÝ, D. 2012. *Minerální složení pojiva a degradačních produktů historických i recentních betonů*. Disertační práce. MU Brno. Vedoucí práce M. Gregerová.
- [12] KRATOCHVÍL, J. 2012. *Vliv bóru a jeho sloučenin na tuhnutí portlandského cementu*. Bakalářská práce. VUT Brno, FCH. Vedoucí práce T. Opravil.
- [13] JEWELL, R. B., T. DUVALLET, K. C. MAHBOUB a R. RATHBONE. *Fabrication and Testing of Low-Energy Calcium Sulfoaluminate-Belite Cements that Utilize Fluidized Bed Combustion By-Products*. 2015.
Dostupné také z: <https://www.researchgate.net/publication/280255627>
- [14] DROCHYTKA, R. 2007. *Trvanlivost stavebních materiálů*. Brno.
- [15] *Beton: Hydratace cementového betonu* [online]. [cit. 2018-12-15]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_c.6.pdf
- [16] ESCADEILLAS, G., AUBERT, J.E., SEGERER, M., PRINCE, W. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research*. [online]. 2007, roč. 37, č.10. [cit. 2018-12-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460700155X>.
- [17] Significance of Delayed Ettringite Formation and Damage Mechanisms. *CivilDigital.com - Civil Engineering Site* [online]. Copyright ©2018 CivilDigital.com [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <https://civildigital.com/significance-delayed-ettringite-formation-damage-mechanisms/>
- [18] MOKRÁ, J. 2016. *Ověření termodynamické stability ettringitu*. Diplomová práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.
- [19] SHARP, J. H. *The Mechanism of Thaumasite Formation*. Dostupné také z: https://www.sheffield.ac.uk/polopoly_fs/1.142962!/file/04.pdf
- [20] SCHOLTZOVÁ, E. D. TUNEGA a S. SPEZIALE. *Mechanical properties of ettringite and thaumasite/DFT and experimental study*. Elsevier, 2015. *Cement and Concrete Research*. [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001775>
- [21] EUROMIN. Thaumasite. [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <http://euromin.w3sites.net/mineraux/THAUMASITE.html>

- [22] EUROMIN. Thaumasite. [Online]. [cit. 2018-01-03]. Dostupné z:
<http://euromin.w3sites.net>
- [23] Mineralienatlas Lexikon - Thaumasit. *Mineralienatlas-Fossilienatlas* [online].
Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Thaumasit>
- [24] BARNETT, S. J., MACPHEEA, D. E., CRAMMONDB, N. J. Extent of immiscibility in the ettringite–thaumasite system. *Cement and Concrete Composites* [online]. Kidlington: Elsevier, 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-12-13].
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001161>
- [25] BENSTED, J., Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cement and Concrete Composites* [online]. 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894650300115X>
- [26] PIPILIKAKI, P., PAPAGEORGIOU, D., TEAS, CH., CHANIOTAKIS, E., KATSIOTI, M. The effect of temperature on thaumasite formation, *Cement and Concrete Composites* [online] 2008, roč. 30, č. 10 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946508001169>
- [27] BARNETT, S.J., HALLIWELL, M.A., CRAMMOND, N.J., ADAM, C.D., JACKSON, A.R.W. Study of thaumasite and ettringite phases formed in sulfate/blast furnace slag slurries using XRD full pattern fitting, *Cement and Concrete Composites* [online] 2002, roč. 24, č. 3-4 [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946501000853>
- [28] RAHMAN, M.M., BASSUONI, M.T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation, *Construction and Building Materials* [online] 2014, roč. 73 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010502>
- [29] TORRES, S.M., KIRK, C.A., LYNSDALE, C.J., SWAMY, R.N., SHARP, J.H. Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 8 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460300348X>

- [30] IRASSAR, E.F., BONAVENTIM V.L., TREZZA, M.A., GONZÁLEZ, M.A. Thaumassite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C *Cement and Concrete Composites* [online] 2005, roč. 27, č. 1 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946504000083>
- [31] BENSTED, J. 1999. *Thaumassite-background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes: Cement and Concrete Composites*. [online]. Kidlington: Elsevier. [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946597000760>
- [32] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1988, 516 s.
- [33] MASÁROVÁ, A. 2014. *Modifikace vlastností portlandských cementů orientovaných na snížení emisí CO₂*. Diplomová práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.
- [34] CRAMMOND, N.J. The thaumasite form of sulfate attack in the UK, *Cement and Concrete Composites* [online]. 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001069>
- [35] YANG, R., BUENFELD, N. R. *Microstructural identification of thaumasite in concrete by backscattered electron imaging at low vacuum*. *Cement and Concrete Research* [Online]. 2000, č. 30 [cit. 2018-12-11]. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600002441>
- [36] COLLERPARDI, M. Thaumassite formation and deterioration in historic buildings [online]. 1999, roč. 4, č. 21. [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946598000444>
- [37] ZHOU. Q., HILL. J., BYARS. E.A., CRIPPS. J.C., LYNSDALE. C.J., The role of Ph of thaumasite silfate attack. *Cement and Concrete Research*. [online] 2006, roč. 36, č. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884605000645>
- [38] RAHMAN, M.M., BASSUONI, M.T., Thaumassite formation in Portlandit limestone cement pastes. *Construction and Building Materials* [online] 2014, roč. 73 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0950061814010502>
- [39] Janíčková, Z. 2017. *Vliv vlhkosti a teploty na stabilitu AFt fází*. Bakalářská práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.

- [40] JALLAD, K.N., SANTHANAM, M., COHEN, M.D. Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels, *Cement and Concrete Research* [online] 2003, roč. 33, č. 3 cit. [2018-12-14]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009717>
- [41] SKAROPOULOU. A., KAKALI., TSIVILIS. S., Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and exposure temperature. *Construction and Building Materials* [online] 2012, roč. 36 [cit. 2018-12-08]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812004400>
- [42] ZHOU, Q., GLASSER, F.P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120 °C, *Cement and Concrete Research* [online] 2001, roč. 31, č. 9 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005580>
- [43] HARTSHORN, S.A., SHARP, J.H., AWAMY. R.N., The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. *Cement and Concrete Composites* [online]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001003>
- [44] ČSN EN 197-1 ED. 2. *Cement-Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. 2012.
- [45] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1.vyd. Brno: PC-DIR, roč. 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0
- [46] HRDINA, M. 2015. *Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu*. Diplomová práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.
- [47] COLLETT, G., CRAMMOND, N.J., SWAMY, R.N., SHARP, J.H. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite, *Cement and Concrete Research* [online] 2004, roč. 34, č. 9 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001097>
- [48] BELLMANN, F., STARK, J., Thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, *Cement and Concrete Research* [online] 2007, roč. 37, č. 8 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607000968>

- [49] TAYLOR. H.F.W., FAMY. C., SCRIVENER. K.L., Delayed ettringite formation *Cement and Concrete Research* [online] 2001, roč. 31, č. 5 [cit. 2018-12-08].
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004665>
- [50] STRUBLE, L.J., Synthesis and characterization of ettringite and related phases, Prox. 8th. Int. Cong. Chem. Cem., Rio de Janeiro 6 (1986) 582-588 s.
- [51] FREYBURG, E., BERNINGER, A.M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-01-06].
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001355>
- [52] ŠKŘEČEK, M. 2014. *Tvorba AFt fází při hydrataci směsného cementu s fluidním popílkem*. Bakalářská práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.
- [53] Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Ternesit> [Online]
- [54] KINRADE, S.D., DEL WIN, J.W., SLOAN, T.A, WILSON, K.L., KNIGHT, C.T.G. Stable five-and six-coordinated silicate anions in aqueous solution, *Science* [online]. 1999, roč. 285, č. 5433 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/content/285/5433/1542>
- [55] AGUILERA, J., BLANCO VARELA, M. T., VÁZQUEZ, T. *Procedure of synthesis of thaumasite. Cement and Concrete Research* [Online]. 2001, č. 31 [cit. 2018-11-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005361>
- [56] MARTINEZ-RAMIREZ, S., BLANCO-VALERA, M.T., RAPAZOTE, J. Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration, *Construction and Building Materials* [online] 2011, roč. 25, č. 1 [cit. 2018-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003107>
- [57] HERMANOVÁ, M. 2006. *Příprava a vznik thaumasitu v materiálech na bázi portlandského cementu*. Diplomová práce. VUT Brno, FCH. Vedoucí práce V. Frank.
- [58] GAZDIČ, D. *The Study of the Hydration Process of Ternesite Clinker*. Brno.
- [59] Ternesite mineral data. *Webmineral* [online]. 2013 [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Ternesite.shtml#.UqmDsNLUK0Y>

- [60] IRRAN, E., TILLMANN, E., HENTSCHEL, G. Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany. *Mineralogy and Petrology* [online]. 1997, roč. 60, č. 1-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01163138>
- [61] MINDAT. Ternesite. [online]. [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-7330.html>
- [62] SKŘEČEK, M. 2016. *Syntetická příprava thaumasitu*. Diplomová práce. VUT Brno, FAST. Vedoucí práce M. Fridrichová.
- [63] SHERMAN, N., BERETKA, J., SANTORO, L. Long-term behavior of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate, *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, roč. 25, č. 1 [cit. 2018-01-03] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469400119J>
- [64] ÁLVAREZ-PINAZO, G., CUESTA, A., GARCÍA-MATÉ, M., SANTACRUZ, I., LOSILLA, E. R., DE LA TORRE, A. G., LEÓN-RIENA, L., ARANDA, M.A.G. Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, *Cement and Concrete Research* [online] 2012, roč. 42, č. 7 [cit. 2018-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000713>
- [65] SHEN, Y., QIAN, J., HUANG, Y., YANG, D. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum, *Cement and Concrete Composites* [online] 2015, roč. 63 [cit. 2018-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515300226>
- [66] BERETKA, J., DE VITO, B., SANTORO, L., SHERMAN, N., VALENTI G.L. Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements, *Resources, Conservation and Recycling* [online] 1993, roč. 9, č. 3 [cit. 2018-12-06] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092134499390002W>
- [67] PURNELL, P., FRANCIS, O.J., PAGE C.L. Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries, *Cement and Concrete Composites* [online] 2003, roč. 25, č. 8 [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503001124>
- [68] WESSELSKY, A., JENSEN, O.M. Synthesis of pure Portland cement phases, *Cement and Concrete Composites* [online] 2009, roč. 39, č. 11 [cit. 2018-12-11] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>

- [69] BULLERJAHN, F., SHMITT, D., BEN HABA, M. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, *Cement and Concrete Research* [online] 2014, roč. 59 [cit. 2018-01-06] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614000465>
- [70] ÁLVARES-AYUSO, E., NUGTEREN, H.W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Research*. [Online] 2005, roč. 39, č. 1. [cit. 2018-01-05] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004555>

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Skladba jednotlivých vzorků	31
Tabulka 2: Teoreticky vypočtené fázové složení ternesitových slínek	33
Tabulka 3: Obsah sádrovce a thaumasitu ve slínkách exponovaných v prostředí voda/5 °C	84
Tabulka 4: Obsah CaO v Ca(OH) ₂ a CaCO ₃ vztažený na portlandit v prostředí voda/5 °C	85

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Krystalická struktura ettringitu a thaumasitu [29]	13
Obrázek 2: Morfologie krystalů: a) AFt fáze, b) AFm fáze [3].....	14
Obrázek 3: Krystal ettringitu [15].....	15
Obrázek 4: Krystaly ettringitu [13].....	16
Obrázek 5: Existenční oblast ettringitu [70]	17
Obrázek 6: Krystal thaumasitu [23].....	18
Obrázek 7: Krystalická struktura thaumasitu [29]	18
Obrázek 8: Vzorky uložené po dobu 1 roku do kyseliny sírové a do alkalického roztoku [37].....	22
Obrázek 9: Minerál ternesit [53].....	27
Obrázek 10: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/CO ₂ /5 °C	36
Obrázek 11: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/CO ₂ /40 °C	37
Obrázek 12: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/voda/5 °C	38
Obrázek 13: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A1/voda/40 °C	39
Obrázek 14: Termogramy hydratovaného vzorku A1/CO ₂ /5 °C.....	41
Obrázek 15: Termogramy hydratovaného vzorku A1/CO ₂ /40 °C.....	42
Obrázek 16: Termogramy hydratovaného vzorku A1/voda/5 °C.....	43
Obrázek 17: Termogramy hydratovaného vzorku A1/voda/40 °C	44
Obrázek 18: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/CO ₂ /5 °C	45
Obrázek 19: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/CO ₂ /40 °C	47
Obrázek 20: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/voda/5 °C	48

Obrázek 21: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A2/voda/40 °C	49
Obrázek 22: Termogramy hydratovaného vzorku A2/CO ₂ /5 °C.....	51
Obrázek 23: Termogramy hydratovaného vzorku A2/CO ₂ /40 °C.....	52
Obrázek 24: Termogramy hydratovaného vzorku A2/voda/5 °C.....	53
Obrázek 25: Termogramy hydratovaného vzorku A2/voda/40 °C	54
Obrázek 26: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/CO ₂ /5 °C	56
Obrázek 27: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/CO ₂ /40 °C	57
Obrázek 28: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/voda/5 °C	58
Obrázek 29: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A4/voda/40 °C	59
Obrázek 30: Termogramy hydratovaného vzorku A4/CO ₂ /5 °C.....	61
Obrázek 31: Termogramy hydratovaného vzorku A4/CO ₂ /40 °C.....	62
Obrázek 32: Termogramy hydratovaného vzorku A4/voda/5 °C	63
Obrázek 33: Termogramy hydratovaného vzorku A4/voda/40 °C.....	64
Obrázek 34: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/CO ₂ /5 °C	66
Obrázek 35: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/CO ₂ /40 °C	67
Obrázek 36: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/voda/5 °C	68
Obrázek 37: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A5/voda/40 °C	70
Obrázek 38: Termogramy hydratovaného vzorku A5/CO ₂ /5 °C.....	72
Obrázek 39: Termogramy hydratovaného vzorku A5/CO ₂ /40 °C.....	72
Obrázek 40: Termogramy hydratovaného vzorku A5/voda/5 °C.....	73
Obrázek 41: Termogramy hydratovaného vzorku A5/voda/40 °C	74
Obrázek 42: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/CO ₂ /5 °C	76
Obrázek 43: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/CO ₂ /40 °C	77
Obrázek 44: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/voda/5 °C	78
Obrázek 45: Rentgenogramy hydratovaného vzorku A6/voda/40 °C	80
Obrázek 46: Termogramy hydratovaného vzorku A6/CO ₂ /5 °C.....	81
Obrázek 47: Termogramy hydratovaného vzorku A6/CO ₂ /40 °C.....	82
Obrázek 48: Termogramy hydratovaného vzorku A6/voda/5 °C	83
Obrázek 49: Termogramy hydratovaného vzorku A6/voda/40 °C.....	84
Obrázek 50: Obsah CaO v Ca(OH) ₂ a CaCO ₃ vztažený na portlandit – vzorek A2.....	85
Obrázek 51: Obsah CaO v Ca(OH) ₂ a CaCO ₃ vztažený na portlandit – vzorek A4.....	86
Obrázek 52: Obsah CaO v Ca(OH) ₂ a CaCO ₃ vztažený na portlandit – vzorek A5.....	86